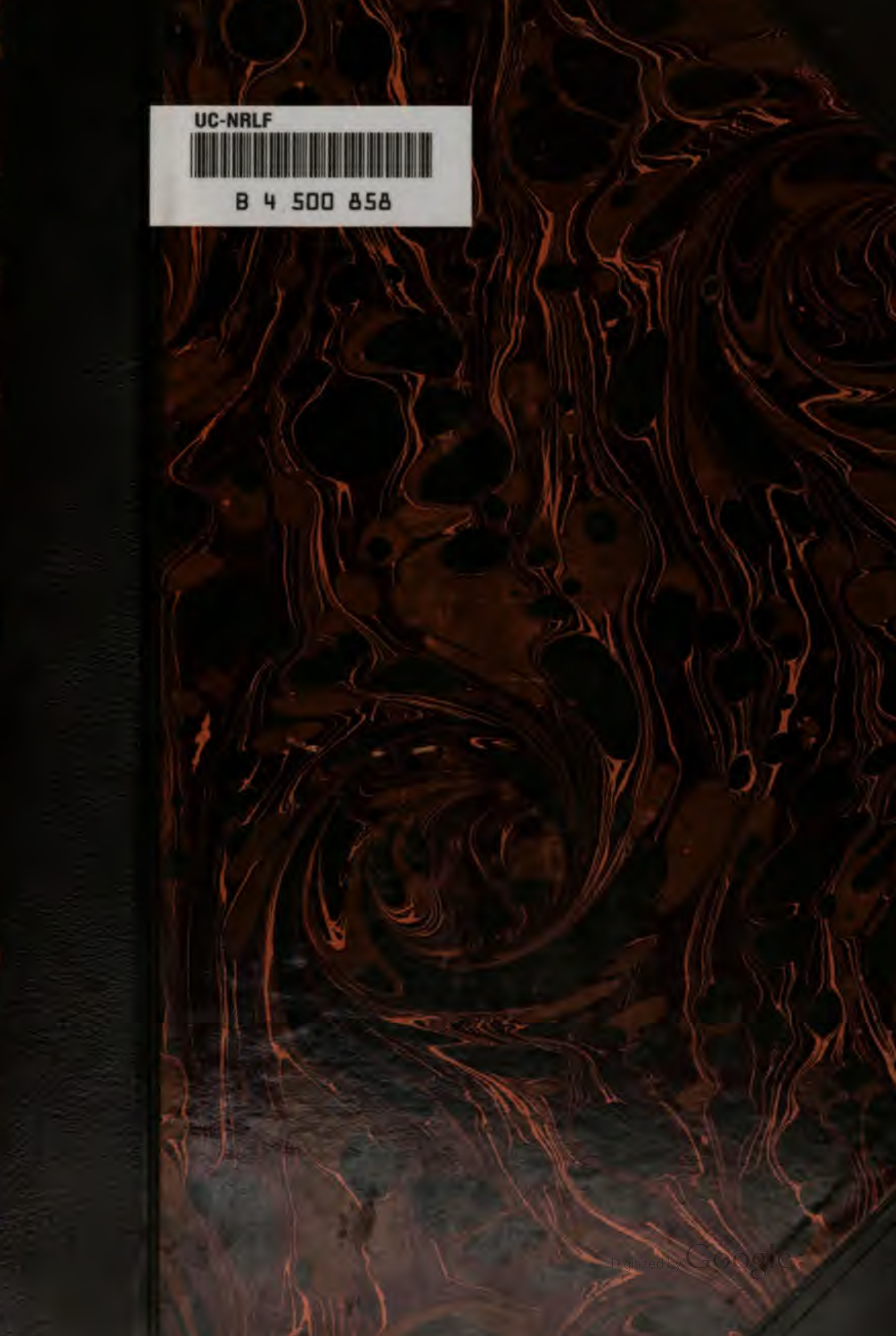

UC-NRLF
B 4 500 858


GIFT OF
MICHAEL REESE
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS




GIFT OF
MICHAEL REESE
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



VORLESUNGEN

ÜBER

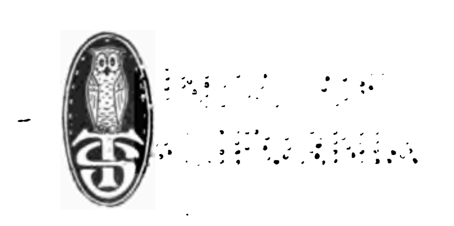
CHEMISCHE TECHNOLOGIE

VON

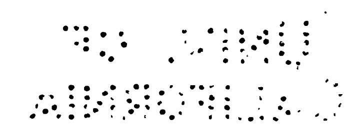
DR. H. WICHELHAUS
GEH. REGIERUNGSRAT
PROFESSOR UND DIREKTOR DES TECHNOLOGISCHEN INSTITUTS
DER UNIVERSITÄT BERLIN

DRITTE
UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

MIT 200 ABBILDUNGEN



DRESDEN 1912
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF



Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Wenn man technische Dinge, denen Vorgänge chemischer Art zugrunde liegen, zu erklären hat, fragt es sich, ob man die dem Chemiker geläufige Zeichensprache benutzen soll oder nicht.

Gewöhnlich wird auf dieses Hilfsmittel verzichtet. Beim Vortrag in der Technischen Deputation für Gewerbe sind regelmäßig solche Auseinandersetzungen zu machen; chemische Formeln und Gleichungen kommen aber fast nie vor. Sogar Versuchsergebnisse kann man in besonderen Fällen ohne Formeln mitteilen, wie ich es selbst beim Bericht »Über die Arbeiten der Versuchsanstalt des Deutschen Reiches für Zuckerraffination« getan habe (Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiß LVIII, Seite 19).

Anders steht die Sache, wenn ein allgemeiner Überblick über das ganze Gebiet der chemischen Technologie zu geben ist. Dann empfiehlt es sich, die Zeichensprache der Chemiker zu benutzen, weil sie dazu beiträgt, den Zusammenhang der einzelnen Teile des Gebiets klarzumachen.

Dieser Zusammenhang hat schon als solcher seine Bedeutung. Wer die Erfolge der chemischen Technik als einzelne Goldkörner, die von glücklichen Händen in dem Gerölle des Stromes der Zeit gefunden wurden, ansieht, unterschätzt sie; der Kenner erblickt darin das Ergebnis planmäßigen Abbaus in anfangs schwer zugänglichem, allmählich ergiebig gewordenem und noch viel versprechendem Bergwerk.

Außerdem trägt der Zusammenhang des Ganzen hier, wie überall, dazu bei, das Verständnis der Einzelheiten zu erleichtern und Ausblicke in die Zukunft zu ermöglichen.

Man hat also genügende Gründe, die chemische Technologie als Ganzes nicht ohne chemische Zeichen und Formeln vorzutragen, obwohl man diese bei Behandlung einzelner Kapitel entbehren kann.

Doch habe ich mich bemüht, hierin Maß zu halten. Das Bedürfnis, auf dem Gebiete der Technologie bewandert zu sein, ist ein so allgemeines, daß ich aufgefordert wurde, besondere Vorlesungen über dieses Fach, welche weiteren Kreisen verständlich sind, zu halten.

Die Möglichkeit der Lösung dieser Aufgabe glaube ich durch die hiermit der Öffentlichkeit übergebenen Vorträge zu beweisen.

Allerdings tritt einem, der solches zu Papier bringt, die Unmöglichkeit vor Augen, vollständig wiederzugeben, was man den Zuhörern vorführte. Das Experiment, das Vorzeigen von Rohstoffen und Präparaten, das Erklären der benutzten Apparate sind Hilfsmittel bei dem mündlichen Vortrage, die so wesentlich mitwirken wie die Farbe die der Maler seiner Naturschilderung gibt.

Wie eine Lithographie zu dem Gemälde, so verhalten sich diese gedruckten zu den gesprochenen Vorträgen.

Aber Lithographien haben auch ihre Vorzüge; sie sind zugänglicher als ihre Vorbilder. Demgemäß leitet mich der Gedanke an die große Zahl der Gebildeten, welche der Hörsaal nicht faßt.

Nachdem ich diese durch eine ältere Schrift auf die »Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit« hingewiesen, ist es mir eine angenehme Pflicht, nun zu erklären, wie diese Arbeit zustande kommt

Berlin, im November 1901.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Indem ich eine neue Auflage meiner Vorlesungen über chemische Technologie erscheinen lasse, entspreche ich gern den mir geäußerten Wünschen, welche nicht nur Hinzufügung einzelner Kapitel, sondern allmähliche Vervollständigung und Abrundung des Ganzen betreffen.

Diese Wünsche gehen von Juristen und Chemikern aus. Die ersteren sind amtlich auf die Sache hingewiesen worden. Die Studierenden der Rechtswissenschaften wurden von den Juristenfakultäten darauf aufmerksam gemacht, daß sie nur dann Aussicht haben, zur Staatseisenbahnverwaltung übernommen zu werden, wenn sie den Nachweis liefern können, daß sie sich auch mit Technologie beschäftigt haben.

Die Chemiker sind an den Universitäten nicht immer so gut beraten.

Während an den technischen Hochschulen dafür gesorgt ist, daß sie Technologie lernen, wird ihnen an den Universitäten noch zuweilen der Rat gegeben, sich die Technologie aus Maschinenkunde und Chemie zusammenzusetzen.

Natürlich wird durch den Versuch, dies zu tun, nur Zeit verschwendet.

F. Fischer[1]) hat ja in dankenswerter Weise das Irrtümliche der Auffassung des Begriffs Technologie von neuem beseitigt, wie dies schon von K. Karmarsch[2]) geschehen ist.

Die Chemiker kommen aber, wenn sie es versäumen, Technologie zu hören, in eine Gefahr, die nicht allen klar ist.

Wenn ihnen nicht das seltene Glück beschieden ist, ihr ganzes Leben auf den Höhen der reinen Theorie zuzubringen, führt sie der

---

[1]) Vgl. Vorwort zu F. Fischer, Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1902).

[2]) Vgl. K. Karmarsch, Geschichte der Technologie, S. 4.



Beruf in Beziehungen zu Juristen und anderen, welche Technologie kennen. In allen solchen Fällen wird ihre Stellung eine untergeordnete und schwierige, wenn sie nicht ein technologisches Gesamtbild in sich aufgenommen haben.

Mit Rücksicht darauf habe ich den allgemeinen Plan, welcher meinen Vorlesungen zugrunde liegt, etwas ausführlicher erörtert (vgl. S. 2 ff.). Man sieht daraus, daß und weshalb die Technologie, auch wenn sie chemische Fragen behandelt, sich dem System der Chemie nur im allgemeinen anschließen, aber nicht immer fügen kann.

Es ist ferner überall hervorgehoben, weshalb die Apparate so beschaffen sind, wie vorgeführt, und weshalb man in der beschriebenen Weise arbeitet. Denn auf die »ratio« kommt es an, nicht auf Konstruktion des Apparates allein.

Auch die Anordnung des Stoffes ist in diesem Plane erörtert. Die Lehrbücher der Chemie zeigen in dieser Beziehung große Verschiedenheit; man findet die Eigenschaften einer besprochenen Verbindung bald am Anfang, bald am Ende, zuweilen gar nicht. In der Technologie ist das meines Erachtens nicht zulässig. Die Eigenschaften der Stoffe, die wichtig sind, gehören an den Anfang der Besprechung; denn von den Eigenschaften hängt alles andere ab.

Berlin, im August 1906.

H. Wichelhaus.

Vorwort zur dritten Auflage.

Bei der neuen Auflage meiner Vorlesungen, die ich hiermit vorlege, ist der allgemeine Plan beibehalten, den ich früher entwickelte.

Auch die stattgefundenen Erweiterungen sind so gehalten, daß sie nicht allein für Chemiker, sondern auch für Juristen, Nationalökonomen usw. verständlich sind.

Das Bedürfnis der Chemiker, einzelne Kapitel in eingehender Behandlung zur Verfügung zu haben, war aber anzuerkennen. Deshalb sind bereits zwei Sonderschriften erschienen: »Organische Farbstoffe« (Dresden 1909) und »Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren« (Leipzig 1911). Weitere Einzeldarstellungen sind in Arbeit.

Berlin, im November 1911.

H. Wichelhaus.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Chlornatrium (Kochsalz) 6

Eigenschaften 6. Vorkommen und Gewinnung 9. Verwendungsarten 26.

Schwefel und Schwefelverbindungen 28

Eigenschaften des Schwefels 28. Vorkommen 29. Darstellung 31. Anwendung des Schwefels 38. Schwefeldioxyd 39.

Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure 53

Eigenschaften der Schwefelsäure 53. Darstellung, Kontaktprozeß oder Anhydridverfahren 53. Bleikammerprozeß 61. Vorgänge in der Kammer 65. Absorptionsapparate für die Stickstoffverbindungen (Gase) 71. Reinigung der Schwefelsäure 73. Konzentration 75. Verwendungen 78.

Salzsäure 80

Eigenschaften 80. Vorkommen 81. Darstellung 81. Anwendung 87.

Chlor 89

Eigenschaften 89. Darstellung, Deaconprozeß 91. Chlorkalkdarstellung 97. Regeneration des Braunsteins 99. Weldonverfahren 100. Eigenschaften des Chlorkalks 102. Verwendungen 105. Eigenschaften des Kaliumchlorats 105. Darstellung 106. Anwendung der Chlorate 108.

Natriumsulfat (Glaubersalz) 109

Eigenschaften 109. Vorkommen 110. Anwendungen 113.

Soda (Natriumkarbonat) 114

Eigenschaften 114. Vorkommen 115. Darstellungsverfahren 116. Leblanc-Soda 117. Solvay-(Ammoniak-)Soda 126. Anwendungen der Soda 133.

Natriumhydroxyd, Ätznatron, kaustische Soda NaOH 134

Eigenschaften 134. Darstellung 134. Anwendungen 136. Rückstände des Leblanc-Prozesses, Schwefelregenerierung 137.

Kalisalze 140

Darstellung von Chlorkalium aus Karnallit 143. Eigenschaften der Kaliumsulfate 146. Darstellung der Pottasche 147. Elektrolyse des Chlorkaliums 148. Diaphragmaverfahren 151. Glockenverfahren 153. Kaliumchlorat 153. Chlorkalium aus Seewasser 154. Kaliumkarbonat aus Pflanzenaschen 155, aus Wollschweiß 157. Anwendungen der Kalisalze 158.

Brom 158

Eigenschaften 158. Vorkommen 159. Darstellung 159. Anwendung 160.

Seite

Jod 160

Eigenschaften 160. Vorkommen 161. Darstellung 161. Verwendung 163.

Sauerstoff 164

Herstellung 156. Verwendung 167.

Calciumverbindungen 168

Eigenschaften und Vorkommen 168. Kalkbrennerei, Anwendungen des Ätzkalks 171. Kalkofen, Anwendungen der Kohlensäure 173.

Gips 174

Eigenschaften 174. Vorkommen und Verarbeitung 175. Anwendungen 176.

Stickstoff und Stickstoffverbindungen 180

Ammoniak 181

Eigenschaften 181. Vorkommen 182. Darstellung 183. Destillation aus Gaswasser 184. Verarbeitung des Harns 189. Ammoniak bei Verarbeitung der Knochen 190. Anwendungen der Ammoniumsalze 192. Kältemaschinen mit flüssigem Ammoniak 195.

Salpeter 196

Nitrat oder Nitrit aus Luft 196. Eigenschaften von Nitrat 199. Vorkommen 200. Förderung und Verarbeitung von Caliche 201. Verwendungen 202.

Salpetersäure 203

Eigenschaften 203. Darstellung 204. Anwendungen 206.

Kaliumnitrat, Kalisalpeter 206

Eigenschaften und Vorkommen 206. Darstellung und Anwendung 208.

Explosivstoffe 209

Zündmittel 210. Knallquecksilber 212. Schießmittel 214. Schwarzpulver 214. Rohstoffe und Darstellung 219. Pulverformen und Anwendung 229. Untersuchung des Schießpulvers 233. Zellulosenitrate 235. Darstellung 240. Anwendungen 243. Herstellung 245. Blättchenpulver 247. Röhrenpulver 248. Nitroglyzerin 251. Kieselgurdynamit 259. Gelatinedynamit 261. Pikrinsäure 266. Trinitrotoluol 268. Chloratsprengstoffe 268. Kaliumperchlorat 269. Aluminiumsprengstoffe 271. Prüfung der Sprengstoffe 273. Geschoßfüllungen 275. Verkehr mit Explosivstoffen 277.

Phosphor 278

Eigenschaften 278. Vorkommen 279. Darstellung 281. Roter Phosphor 285. Anwendungen 287.

Zündwaren 287

Darstellung der Zündhölzer 291. Sicherheitszündhölzer 297.

Aluminium 299

Geschichte 299. Vorkommen 302. Darstellung 302. Kryolith 304. Bauxit 304. Anwendungen der Tonerde 306.

Eisen 308

Roheisen 309. Schmiedeeisen 312. Stahl 313. Vorkommen von Eisen 314. Eisendarstellung 315. Hochofen 316. Reinigung der Hochofengase 318. Bessemerprozeß 321. Thomasprozeß 323. Siemens-Martinprozeß 325. Eisenvitriol 327.

Seite

Gold 328

Eigenschaften 328. Vorkommen 331. Gewinnung 333. Schlämmen 336. Amalgamation 336. Extraktion mit Cyankalium 337.

Silizium 337

Kieselsäure und Silikate 338. Eigenschaften 338. Vorkommen 339. Verwendung 340. Wasserglas 342.

Glas 345

Darstellung 349. Generatoren 359. Regenerativfeuerung 361. Rauchgasanalyse 362. Glasofen 364. Glasbläserei 366. Gießen des Glases 370. Spiegelglasfabrikation 373. Künstliche Perlen 377. Calcium- und andere Silikate 378. Flintglas 380. Künstliche Edelsteine 381. Synthetische Edelsteine 384. Farbige Gläser für Kunstgewerbe 385. Verzierte Gläser 393. Sandstrahlgebläse 394. Hartglas 397.

Mörtel und Zement 401

Vorkommen der Zemente 403. Anwendung und Untersuchung 405. Beton 405.

Tonwaren 407

Eigenschaften und Vorkommen der Aluminiumsilikate 407. Kaolin 410. Verarbeitung auf Porzellan 411. Schlämmerei 414. Filterpresse 415. Formen der Masse 416. Aufbringen der Glasur 420. Brennen 420. Verzierung durch Farben 423. Muffelofen 425. Vergoldung 426. Eigenschaften und Verwendung anderer Tonarten 428. Ziegel 431. Ringofen 434. Terrakotten 436. Majolika 437. Bleiglasuren u. a. 439.

Mineralische Farbstoffe 441

Anforderungen 441. Weiße Farben 442. Bleiweiß 443. Zinkweiß 447. Gelbe Farben 449. Rote Farben 451. Braune Farben 453. Grüne Farben 453. Blaue Farben, Kobalt 455. Ultramarin 456. Vorkommen 458. Darstellung 459. Anwendung 462. Berlinerblau 462. Schwarze Farben 464.

Kohlenstoffverbindungen 465

Theoretisches 465.

Erdgas, Erdöl und Erdwachs 468

Eigenschaften der Öle 468 Vorkommen 469. Verarbeitung 476. Verwendung 480. Leuchtöl 482. Benzin 484. Explosionskammer des Automobils 483. Lagerung von Benzin 486. Schwere Öle 487. Trockene Destillation der Braunkohlen 489. Braunkohlenteer 489. Solaröl 490. Feste Paraffine 491. Erdwachs 492. Verarbeitung 493. Anwendung 494.

Fette und Öle 495

Einteilung 495. Gemeinsame Eigenschaften 497. Vorkommen in der Natur 501. Olivenöl 503. Baumwollsamenöl 506. Rizinusöl 506. Leinöl 507. Palmöl 508. Walrat 510. Halbfeste Fette, Butter 511. Schmalz, Tran, Palmitin, Stearin 512. Darstellung und Reinigung 513. Verwendung 521. Seife 527. Darstellung der löslichen Seifen 529. Eigenschaften der freien Fettsäuren 531. Darstellung der Fettsäuren 532. Anwendung der Stearinsäure, Kerzenfabrikation 543. Glyzerinfabrikation 549. Eigenschaften, Vorkommen und Darstellung des Glyzerins 550. Verwendungen des Glyzerins 552.

Kohlenhydrate 554

Zellulose 554

Eigenschaften 554. Vorkommen 558. Darstellung 561. Veredelungsverfahren 563.

Seite

Papier 565
Historisches und Rohstoffe 565. Herstellung 569. Holzschliff 575. Sulfitverfahren 579. Natronverfahren 581. Handpapier 583. Maschinenpapier 583. Färbung der Papiere 587. Papiergespinste, Zelluloid 591.

Stärke. 593
Eigenschaften 594. Vorkommen 595. Darstellung 596. Tabelle für Stärkebestimmung in Kartoffeln 597. Weizenstärke 602. Reisstärke 606. Maisstärke 606. Dextrin 609. Polarisation 610. Glukose, Stärkezucker 612. Maltose 618.

Saccharose, Rübenzucker 619
Eigenschaften 619. Tabelle für Invertzuckerbestimmung 620. Vorkommen 622. Zucker aus Zuckerrohr 623. Rübenzuckerindustrie 628. Geschichtliches 628. Analyse der Rüben 630. Darstellung von Rohzucker aus Rüben 632. Preßverfahren 633. Auslaugeverfahren 634. Diffusionsverfahren 634. Verdampfapparate 644. Raffination 653. Kristallisation 661. Saccharate 665. Verarbeitung der Melasse 667. Osmoseverfahren 668. Untersuchungsverfahren 670. Saccharin 675.

Alkohol 678
Eigenschaften des Äthylalkohols 679. Vorkommen 680. Darstellung 680. Rohstoffe 681. Zusammenstellung der für die Spiritusindustrie wichtigen Stoffe 683. Fabrikation 685. Hefe 687. Alkoholbestimmung, Tabelle 695. Destillation 697. Raffination 701. Aldehyd 703. Untersuchungsmethoden 705. Meßapparate 706. Verwendung 709. Denaturierung 711.

Bier. 712
Getreide 712. Hopfen 713. Wasser 715. Brauarbeit 716. Normal-Zusammensetzung des Biers 723. Brausteuer 724

Essigsäure 725
Eigenschaften 725. Vorkommen, Darstellung 726. Holzdestillation 728. Holzessig, Verarbeitung 730. Verwendungen der Essigsäure 731. Methylalkohol 732. Aceton 732. Alkoholpräparate 733. Äthyläther 734. Ester 735.

Steinkohle 736
Entstehung 737. Zusammensetzung 738. Vorkommen und Verbrauch 740. Steinkohlen-Leuchtgas 743. Tabellarische Übersicht der Destillationsprodukte aus Steinkohle 744. Geschichte, Verwendung 746. Darstellung von Leuchtgas 748. Retortengraphit 752. Teerkondensation 753. Ammoniakwasser 755. Reinigung des Gases 757. Zusammensetzung 761. Gasregulatoren und -zähler 762. Aufbewahrung 765. Sicherheitslampe 767. Untersuchung des Gases 769. Naturgas 773. Ölgas 774. Acetylen 777. Gasglühlicht 782. Preßgas 785. Kraftgas 787. Wassergas 789. Generatorgas 790. Regeneratoren 793.

Steinkohlenteer 795
Verwertung 795. Nicht aus Teer stammende Farbstoffe 797. Verkokung mit Kondensation 799. Beschaffenheit und Verarbeitung des Steinkohlenteers 800. Gaswaschungsmethoden 808. Darstellung von Benzol, Toluol usw. Naphthalin 814. Anthracen 821. Phenanthren 822. Rußbereitung 824. Holzimprägnierung 825. Fabrikation organischer Farbstoffe 827. Geschichtliche Entwicklung 827. Einzelne Arbeitsmethoden 829. Autoklaven 831. Azofarbstoffe 834. Krapp 836. Alizarin und Isomere 839. Indigo 841. Anwendungen organischer Farbstoffe 845. Künstliche Seide 847. Zeugdruck 849.

Ätherische Öle und Riechstoffe 850
Destillation 852. Terpene 854. Terpentinölgewinnung 856. Alkohole 858. Phenole und Phenoläther 859. Aldehyde 860. Ketone 862. Kampfer 862.



Der Zweck dieser Vorlesungen ist, einen Überblick über die Rohstoffe, Apparate und Verfahren der chemischen Technik zu geben.

Durch diese wenigen Worte ist viel bezeichnet.

Denn Rohstoffe entnimmt die chemische Technik der Luft, dem Wasser und der Erde, der Pflanzen- und der Tierwelt.

Als Apparate dienen vielfach Kraftmaschinen und Heizvorrichtungen allgemeiner Art, die nur dem besonderen Zwecke angepaßt sind oder in diesem Zusammenhange besondere Ausbildung erhalten haben; daneben gibt es aber auch eine ganze Anzahl von Apparaten, die nur den Aufgaben der chemischen Industrie entsprechen.

Was endlich die Verfahren betrifft, so tritt die Besonderheit noch mehr hervor; diese sind meist eigentümlicher Art, rein chemisch oder, sofern physikalische Grundsätze mitbestimmen, wie in der Elektrochemie, doch vorwiegend chemisch.

Wenn also über dies alles ein kurzer Überblick gegeben werden soll, so muß man eine Auswahl treffen, und dies kann wiederum nur in der Weise geschehen, daß man das Wichtigste und Größte zur Anschauung bringt.

Dabei ist nicht zu vermeiden, daß chemische Formeln und Gleichungen zur Erklärung herangezogen werden. Um den Sinn der in chemischen Formeln vorkommenden Zeichen der Elemente jedesmal an die Hand zu geben, dient die folgende Zusammenstellung dieser Zeichen mit den Namen. Dabei finden sich die „Atomgewichte", d. h. die Gewichte, welche man den Atomen dieser Elemente zuschreibt, wenn das Gewicht des Wasserstoffatomes gleich 1 gesetzt wird. (Siehe Tabelle Seite 2.)

Im übrigen sollen Formeln und Gleichungen nur dienen, wenn es nötig ist, oder wenn sie den kürzesten Ausdruck für die Sache geben.

Bezüglich der Anordnung des Stoffes in den einzelnen Abschnitten, die wir vornehmen, sei folgendes vorausgeschickt.

Bei jeder Betrachtung technologischer Art hat sich die Aufmerksamkeit wesentlich auf vier Punkte zu richten. Wir stellen zusammen:

1. Die *Eigenschaften* des Stoffes oder der Stoffe, die zu be-

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodymium	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	O	Sauerstoff	16,0
Be	Beryllium	9,1	Os	Osmium	190,9
Bi	Wismut	208,0	P	Phosphor	31,04
Br	Brom	79,92	Pb	Blei	207,10
C	Kohlenstoff	12,00	Pd	Palladium	106,7
Ca	Calcium	40,09	Pr	Praseodym	140,6
Cd	Cadmium	112,40	Pt	Platin	195,2
Ce	Cerium	140,25	Ra	Radium	226,4
Cl	Chlor	35,46	Rb	Rubidium	85,45
Co	Kobalt	58,97	Rh	Rhodium	102,9
Cr	Chrom	52,0	Ru	Ruthenium	101,7
Cs	Caesium	132,81	S	Schwefel	32,07
Cu	Kupfer	63,57	Sb	Antimon	120,2
Dy	Dysprosium	162,5	Sc	Scandium	44,1
Er	Erbium	167,4	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,3
F	Fluor	19,0	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,85	Sn	Zinn	119,0
Ga	Gallium	69,9	Sr	Strontium	87,63
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,0
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	3,99	Th	Thor	232,4
Hg	Quecksilber	200,0	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,06
Kr	Krypton	82,9	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

sprechen sind. Denn von den Eigenschaften des Stoffes hängt die Art seiner Darstellung ebenso ab wie seine Verwendung. Nur wenn man die Eigenschaften klar vor Augen hat, kann man also das herrschende Verfahren der Gewinnung richtig beurteilen, auch erkennen, weshalb mehrere Verfahren nebeneinander bestehen, was nicht selten der Fall ist.

Wenn also die Eigenschaften, als zur Begriffsbestimmung gehörig, voranzustellen sind, so handelt es sich weiter darum, auszuwählen, welche davon wesentlich sind. Alle aufzuzählen ist nicht nötig. Aber die Eigenschaften, welche für die Verwendung in Betracht kommen, sind ebenso häufig physikalische wie chemische. Nicht jedes chemisch reine Chlornatrium ist für Speisesalz geeignet, und nicht jedes Zinkoxyd kann als Malerfarbe dienen. In beiden Fällen ist es die Aggregatform,

die entscheidet, also die physikalische Beschaffenheit, die bei chemisch gleicher Zusammensetzung oft erhebliche Unterschiede bedingt.

Ebenso war es eine Veränderung der physikalischen Beschaffenheit, welche die Schießbaumwolle für den Zweck, der im Namen bezeichnet ist, brauchbar machte, und zwar wurde der jetzt bekannte Erfolg erst 50 Jahre nach ihrer Entdeckung und nach unendlich vielen Versuchen, die Substanz in der zuerst bekannt gewordenen Form zu benutzen, langsam angebahnt.

Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß die chemischen Unterschiede an Bedeutung verlieren. Sie kommen vielmehr oft erst in diesem Zusammenhange recht zur Geltung. Glas für Fensterscheiben und Glas für Brillengläser ist verschieden auf Grund der chemischen Zusammensetzung. Dies und alles dergleichen ist für die Technik von großer Wichtigkeit.

Außer den chemischen und physikalischen Eigenschaften sind hier und da noch physiologische in Betracht zu ziehen: sie bedingen gewisse Vorschriften und sogar Verbote, welche auf die Technik bedeutenden Einfluß haben.

Natürlich würde es nun zu weit führen, wenn man alle physiologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften anführen wollte.

Aber die für die Sache wesentlichen Eigenschaften sind nicht nur beiläufig zu erwähnen, sondern an die Spitze zu stellen.

2. Ebenso wesentlich ist dann das *Vorkommen* der zu benutzenden Rohstoffe. Die chemische Industrie entnimmt der Luft, dem Wasser und der Erde, der Pflanzen- und der Tierwelt Rohstoffe in mehr oder weniger großen Mengen. Sie erzeugt daraus solche Werte, daß sie im wirtschaftlichen Leben eine der ersten Rollen spielt.

Was die Benutzung der Luft betrifft, so befinden wir uns in einer Periode der merkwürdigsten Entwicklung.

Von jeher hat der Sauerstoff mitgewirkt bei chemischen Prozessen, d. h. bei Oxydation und Verbrennung. Nachdem man nun dazu gekommen ist, ihn zu isolieren und in gepreßter Form dem Rettungsbetriebe, der intensiven Verbrennung zum Schweißen und Schneiden von Eisen usw. zugänglich zu machen, findet die Eroberung der Luft vor unseren Augen auch insofern statt, als der im ganzen sehr ungesellige Stickstoff doch allmählich bewogen wird, Verbindungen einzugehen und in solcher Form nutzbar zu werden. Daran aber knüpfen sich die größten Fragen, mit Rücksicht auf die Menge des Stickstoffs, der zur Verfügung steht, und den ungeheuer großen Bedarf an Stickstoffverbindungen, namentlich Ammoniak und Salpetersäure.

Ausserdem kommt noch die Kohlensäure der Luft hier und da zur Verwertung.

Das Wasser ist, sowie es vorkommt, d. h. als Betriebswasser und Gebrauchswasser immer von großer Wichtigkeit; auch im Wasser, namentlich im Meerwasser gelöste Stoffe, Chlornatrium, Brom- und Jodverbindungen haben ihren Wert.

Die größte Rolle unter den anorganischen Rohstoffen aber spielen die Bestandteile der Erdkruste.

Im ganzen nun kann man nur von den Bestandteilen der Atmosphäre sagen, daß sie überall zur Verfügung stehen, und daß sie, soweit unser Bedarf an Sauerstoff und anderen Bestandteilen der Luft reicht, in unbegrenzter Menge vorhanden sind.

Schon mit dem Wasser und den im Wasser gelösten Stoffen steht es wesentlich anders. Dies wird hervortreten, wenn es sich um Benutzung von Wasser für technische Zwecke, um Gewinnung von Chlornatrium, von Jod usw. aus dem Meerwasser handelt.

Bei den Rohstoffen endlich, welche aus der Erde zu entnehmen sind, ergibt sich eine sehr ungleiche Verteilung nach Menge und Beschaffenheit. Was zunächst die Menge betrifft, so stellt sich bei näherer Betrachtung oft heraus, daß ein berühmtes oder bekanntes Vorkommen nur eine mineralogische Seltenheit ist, welche für den Bedarf der Technik gar keine Bedeutung hat.

Für die Bedürfnisse des Lebens und der Technik kommt natürlich nur das in Betracht, was reichlich vorkommt; außerdem muß es zugänglich und benutzbar sein. Also die Menge und die Beschaffenheit des Vorkommens entscheidet zunächst über den Wert. Aber auch die Art des Vorkommens, insbesondere die von Zeit zu Zeit stattfindenden Neubildungen gewisser Rohstoffe haben ihre Bedeutung, insofern sie den Weg für die Darstellung gewiesen haben oder weisen.

Dies zeigt sich z. B. bei dem natürlichen Vorkommen von Soda und von Salpeter. Also: erst wenn die Verhältnisse des Vorkommens klargestellt sind, kann man den dritten Abschnitt der Besprechung richtig verstehen.

3. Das *Verfahren der Herstellung* oder diejenigen Verfahren, die nebeneinander bestehen oder noch um den Vorrang streiten. Das letztere Verhältnis findet sich häufig, gleich bei Chlornatrium und bei Soda. Man muß sich also die Vorzüge des einen und des anderen Verfahrens klarmachen; man findet, daß dabei häufig die entstehenden Nebenprodukte sowie die Rückstände von großer Wichtigkeit sind und muß diese ihrem Wesen nach bezeichnen, denn das technische Verfahren ist nicht etwa eine blosse Vergrößerung des auf wissenschaftlichem Wege Gefundenen, sondern das nach Berechnung der Kosten

mit Vorteil durchführbare Verfahren. Es kommt im technischen Betriebe nicht darauf an, daß man schnell zum Ziele kommt oder leicht ein reines Produkt erzielt, wenn die Berechnung des Ergebnisses nicht auch dafür spricht; in erster Linie handelt es sich immer darum, daß man mit Vorteil arbeitet.

Es werden die umständlichsten Einrichtungen getroffen, wenn sie dazu führen, die Verluste gering zu machen. Außerdem wird besonders auf große Produkte, die wenn möglich als solche zu benutzen sind, hingearbeitet. Weitere Reinigung und Neuarbeitung dieser ersten, großen Produkte tritt nur ein, wenn es durchaus nötig ist, und dann nur soweit, wie es das Bedürfnis erfordert.

Kurz alles hängt im technischen Betriebe von einer Berechnung der Ergebnisse, der Nebenprodukte, der Rückstände, der Kosten usw. ab, also von Dingen, welche bei der Arbeit im Laboratorium meist keine solche Bedeutung haben.

Im Laboratorium sieht man die Heizung der Apparate als etwas Selbstverständliches an; in der Technik spielt die Heizung eine große Rolle bei der Berechnung. Wenn man daher einen Betrieb ohne Heizung, d. h. auf Kosten der Sonnenwärme führen kann, wie gleich am Beispiele des Chlornatriums zu zeigen ist, bedingt dies einen Vorzug. Ferner ist die Erzielung geeigneter Temperatur Gegenstand der fortlaufenden Entwicklung. Im Laboratorium ist meistens die Reindarstellung das Endziel; in der Technik kommt die physikalische Beschaffenheit und vieles andere in Betracht. Deshalb eben ist „technisch durchführbar“ etwas ganz anderes als: nach chemischer Gleichung oder physikalischer Formel möglich; darum haben auch die Apparate und die Wirkungsweise derselben in der Technik eine ganz andere Bedeutung als im Laboratorium.

4. Die *Verwendungen.* Dies ist nicht etwa ein unwesentlicher Abschnitt. Denn man muß sich stets bewußt sein, daß in der Technik nichts um seiner selbst willen hergestellt wird, sondern nur, weil es gebraucht wird.

Das beste Verfahren und das schönste Produkt hat in diesem Zusammenhange gar keinen Wert, wenn die Verwendung mangelt. Findet dagegen allgemeiner Verbrauch statt, so erlangt alles größere Bedeutung. Jede kleine Verbesserung wird zu großem Fortschritt, wenn es sich um Salz, Soda, Schwefelsäure, Zucker usw., kurz: um einen Gegenstand des allgemeinen Bedarfs handelt. Außerdem hängt von der Art der Verwendung meistens ab, welcher Reinheitsgrad des Produktes verlangt wird. Ist es ein Rohprodukt, welches weiterverarbeitet wird, so sind natürlich nicht die Anforderungen zu stellen, die für andere Ver-

wendungen unerläßlich sind. So ist es ein großer Unterschied, ob Chlornatrium auf Soda verarbeitet oder als Speisesalz in den Verkehr gebracht werden soll. Solche Unterschiede bedingen sogar besondere Einrichtungen, die als Denaturierungsverfahren zu erläutern sind.

Aber auch in weniger auffallendem Zusammenhange hat die Art der Verwendung fast immer ihre Bedeutung. Sie bedingt nicht bloß den Umfang des Betriebes; sondern auch die Beschaffenheit der Produkte.

Also sieht man, daß von den bezeichneten vier Punkten ein jeder geeignet ist, die volle Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen; auch geht aus dem Gesagten hervor, daß es sich empfiehlt, sie in der erwähnten Reihe aneinanderzureihen.

In der chemischen Groß-Industrie, die wir nach dieser Einleitung an die Spitze stellen, braucht man vor allem und in großer Menge:

Chlornatrium

als Mutterstoff für die größten Mengen der Natriumverbindungen, des Chlors und der Chlorverbindungen.

Diese κατ' ἐξοχήν „Salz" genannte Verbindung ist nach ihrem Ursprung näher zu bezeichnen als: Seesalz, Steinsalz und Quellsalz.

Sie hat für den Technologen große Bedeutung und zwar nach allen vier Richtungen, die angegeben wurden. Voranzustellen sind also die

I. Eigenschaften, und zwar die für die Sache wesentlichen.

Seesalz oder Siedesalz sieht anders aus wie Steinsalz, und dies ist für die Benutzung nicht gleichgültig. Wir werden also gleich darauf geführt, physikalische Eigenschaften mit zu berücksichtigen.

Die beiden verschieden aussehenden Arten von Chlornatrium sind nicht durch ihre Zusammensetzung verschieden. Wenn sie beide genau der Formel NaCl entsprechen, d. h. auf ein Atom Natrium ein Atom Chlor enthalten, ist der Unterschied doch auffallend. Dieser Unterschied beruht auch nicht in der Kristallform. Man kann aus beiden die gleiche Grundform — den Würfel — aussondern und zwar durch Anwendung von mehr oder weniger Gewalt.

Die einzelnen Würfelchen sind aber verschieden zusammengefügt, so daß festgeschlossene, durchsichtige Würfel einerseits, weiße, undurchsichtige Körper mit einspringenden Ecken und Kanten anderseits entstanden sind.

Die ersteren sind nicht nur fester, sondern lösen sich auch langsamer. Da nun die Schnelligkeit der Lösung für eine Hauptverwendung

des Chlornatriums wesentlich ist, so hat die eine Form, nämlich die schneller sich lösende, etwa den sechsfachen Wert der anderen und für Speisesalz unbedingten Vorzug. Da ferner der Verlauf des Lösevorgangs in vielen Fällen seine Bedeutung hat, so stellt man absichtlich verschiedene Kristallisationen her, z. B. feinkörniges und grobkörniges Salz.

Kurz, die physikalischen Unterschiede, die bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Kristallform bestehen, werden in der Technik nicht allein berücksichtigt, sofern sie aus natürlichen Ursachen entstehen, sondern sogar absichtlich hervorgerufen, wie bei der Darstellung zu zeigen sein wird. Sie bedingen auch große Unterschiede des Wertes.

Chlornàtrium ist bei Rotglut schmelzbar und bei höheren Hitzegraden flüchtig, so daß Verluste eintreten. Es wird durch die Atmosphärilien nicht verändert. Weder Sauerstoff noch Kohlensäure noch Ammoniak wirken, so wie sie in der Luft vorkommen, darauf ein. Auch Wasser wird von Chlornatrium nicht angezogen; die Erscheinungen des Zerfließens durch Wasseraufnahme, des Verwitterns durch Wasserabgabe treten bei reinem Chlornatrium nicht ein. Sie werden aber häufig beobachtet, und zwar weil Chlornatrium von der Darstellung her Nebenstoffe enthält. Diese letzteren bedingen auch einen bitteren oder sonstigen Beigeschmack; sie beeinflussen wiederum den Wert des Produktes, so daß bei der Darstellung hauptsächlich zu erörtern ist, wie man die Nebenstoffe entfernt bezw. verwertet.

Über den Vorgang der Auflösung im Wasser ist noch folgendes zu bemerken:

Die Löslichkeit hängt ab von der Temperatur, wie dies der allgemeinen Regel entspricht, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur regelmäßig zu. Diese Zunahme ist sehr gering, wenn man sie mit den Zunahmen der Löslichkeit, bzw. den Veränderungen der Löslichkeit anderer Salze vergleicht, so daß sie die Trennung des Chlornatriums von anderen Salzen außerordentlich erleichtert. Man pflegt sogar zu sagen: Chlornatrium ist bei allen Temperaturen nahezu gleich löslich. In runden Zahlen hat man Folgendes: 100 Teile Wasser lösen bei — 15° 33 Teile Chlornatrium; bei 0° 35,5, bei + 50° 37 und bis 109° 40 Teile Chlornatrium. Also Unterschiede sind vorhanden, aber die Regelmäßigkeit der Zunahme ist es, welche gegenüber den Schwankungen der Löslichkeit anderer Salze wie Gleichheit erscheint. Sie macht die Trennung von anderen Salzen, die in Lösung sind, so leicht, wie an Beispielen zu zeigen sein wird.

Außerdem sind physiologische Eigenschaften für den Verbrauch mit bestimmend, wie aus folgendem hervorgeht.

Das Chlornatrium schützt tierische und pflanzliche Stoffe vor

Fäulnis. Darauf beruht das Einsalzen von Häuten, die Herstellung von Konserven, der gesalzenen Fische, des gesalzenen Fleisches usw. Die Wirkung besteht wohl einfach darin, daß sich Chlornatrium in der Feuchtigkeit, welche diese Stoffe enthalten, auflöst. Sie entspricht also dem Konservieren von Obst usw. durch Trocknen und Dörren. In beiden Fällen wird den Mikroorganismen die zu ihrem Leben nötige Feuchtigkeit entzogen.

Auch das Verhalten fertiger Salzlösungen ist nicht ohne Bedeutung. Bekanntlich tritt das Sieden von Lösungen nicht bei 100°, sondern später ein. Gesättigte Chlornatriumlösung siedet bei 109,25°. Ebenso gefriert die Salzlösung nicht bei 0°, sondern bei niederer Temperatur, und zwar gefriert die gesättigte Chlornatriumlösung erst bei — 18°. Deshalb konnte eben noch eine Lösung bei — 15° bezüglich des Gehaltes in Vergleich gestellt werden und man kann durch Salzlösung Kälte übertragen. Bei dem Gefrieren treten schließlich noch einige Erscheinungen ein, von denen bei der Darstellung Gebrauch gemacht wird, wie noch anzugeben ist.

Das spezifische Gewicht der Lösung von Chlornatrium nimmt mit dem Gehalt ganz regelmäßig zu, wie die folgenden Zahlen beweisen.

Bei 1%iger Lösung ist das spezifische Gewicht 1,0075, bei 10%iger 1,075, bei 20%iger 1,15 usw.

Solche auf ein bestimmtes spezifisches Gewicht eingestellte Lösung von Chlornatrium wird im gewöhnlichen Haushalt zur Ermittlung des Alters von Hühnereiern benutzt[1]). Dazu stellt man sich zunächst eine „Normallösung“ aus 240 Gramm Kochsalz und 2 Litern Wasser her und verwendet diese entsprechend der folgenden Tabelle:

Normallösung (spezifisches Gewicht 1,073)	Ganz frische Eier sinken unter, ältere schwimmen.
$^3/_4$ l Normallösung mit $^1/_4$ l Wasser verdünnt	2 bis 3 Wochen alte Eier sinken langsam unter, ältere schwimmen.
$^1/_2$ l Normallösung mit $^1/_2$ l Wasser verdünnt	4 bis 5 Wochen alte Eier sinken langsam unter.
$^1/_4$ l Normallösung mit $^3/_4$ l Wasser verdünnt	Bis 2 Monate alte Eier sinken langsam unter; noch ältere (faule) Eier bleiben schwimmen.

Man hat genaue Tabellen, welche das spezifische Gewicht angeben, und kann aus diesen den Gehalt einer Lösung von Chlornatrium ab-

[1]) Vgl. R. Strauch: „Das Hühnerei als Nahrungsmittel und die Konservierung der Eier“. (Bremen 1896), 15 ff.

leiten, natürlich nur mit Sicherheit, wenn kein anderer Stoff in der Lösung ist, aber annähernd richtig, wenn es hauptsächlich Chlornatriumlösung ist. Zu allen diesen Eigenschaften kann bemerkt werden, daß sie einfach sind, wenn man sie mit denjenigen anderer Salze vergleicht.

Die folgenden Angaben über Gewinnung und Reinigung des Chlornatriums sind demgemäß gewissermaßen das Musterbild, auf welches in vielen anderen Fällen Bezug zu nehmen ist.

II. Vorkommen und III. Gewinnung von Chlornatrium.

Das Vorkommen von Chlornatrium ist so verschiedenartig, daß die Art der Gewinnung von Rohsalz und die Reinigung des letzteren davon abhängig ist. Im ganzen ist das Vorkommen so reichlich und die Reinigung des Rohsalzes so einfach, daß die Darstellung von Chlornatrium eben nur an den Orten des Vorkommens stattfindet. In Berlin z. B. werden Tausende von Tonnen Chlornatrium benutzt und verarbeitet, aber von einer Darstellung des Chlornatriums von irgendwelchem Reinheitsgrade ist dort nicht die Rede. Diese hängt mit dem Vorkommen zusammen, und zwar unterscheidet man je nach dem Vorkommen drei charakteristisch verschiedene Verfahren der Gewinnung bzw. der Reinigung, nämlich die von Seesalz, Steinsalz und Quellsalz. Damit ist nicht jede andere Art der Gewinnung ausgeschlossen; insbesondere ist nicht unerwähnt zu lassen, daß bei manchen chemischen Umsetzungen, die in großem Maßstabe vollzogen werden, Chlornatrium als Nebenprodukt in großen Masse entsteht, z. B. bei der Herstellung von Kalisalpeter aus natürlich vorkommendem Natriumsalpeter. Eigentümlich als Gewinnungsmethoden sind aber nur die drei vorangestellten.

A. Wir haben also zunächst das Seesalz zu betrachten, sein Vorkommen, seine Gewinnung und seine Reinigung. Das Meerwasser enthält in geringen Mengen wahrscheinlich alle Elemente; denn die mannigfaltigsten Lösungen und Zuflüsse ergänzen und vermehren seine Bestandteile.

In der Tat sind Verbindungen von etwa 30 Elementen im Meerwasser nachgewiesen, aber ganz vorwiegend sind Natrium und Chlor in der einfachen Verbindung des Kochsalzes vorhanden. Die meisten anderen Verbindungen erfahren Umsetzungen und werden wieder unlöslich abgeschieden, oder sie verbleiben nur in äußerst geringen Mengen darin, wie bei Jod zu erörtern sein wird und wie von Silber und Gold nachgewiesen ist. Das Chlornatrium aber ist in Lösungen nur für wenig Angriffe zugänglich. Quantitativ betrachtet, ergeben sich, wenn man den offenen Ozean ins Auge faßt, d. h. diejenige Wassermasse,

welche den Hauptteil der Erdoberfläche bedeckt, überall ziemlich gleiche Zahlen, und zwar ungefähr die in der Tabelle angegebenen.

In 100 Teilen Wasser des

	offenen Ozeans	Roten Meeres
Chlornatrium	2,670	3,030
Chlormagnesium	0,322	0,404
Chlorkalium	0,129	0.488
Bromnatrium	0,042	0,064
Magnesiumsulfat	0,197	0,274
Calciumsulfat	0,163	0,179
Sonstiges [1])	0,004	0,010
	3,527	4,449

Daraus ergibt sich, daß das Chlornatrium 76% der festen Bestandteile des Meerwassers ausmacht. Die Analyse des Wassers der Meerengen ergibt gewöhnlich Verschiebungen dieses Verhältnisses. So z. B. zeigt das zwischen Asien und Afrika eingeengte „Rote Meer" die in der Tabelle angegebenen Mengenverhältnisse.

Noch auffallender weicht die Ostsee ab. Das Ostseewasser enthält nur 1,8% feste Bestandteile, während die großen Meere ungefähr das Doppelte haben. Dementsprechend hat die Ostsee nur 1,5% Chlornatrium und noch geringere Mengen von Chlorkalium und den übrigen Nebenbestandteilen als die großen Meere. Abgesehen von solchen Besonderheiten ergibt sich als Durchschnittsgehalt der großen Masse des Seewassers auf der Erde 28—31 kg Chlornatrium in jedem Kubikmeter, und das entspricht einem ungeheuren Vorrat, also einem wichtigen Vorkommen, wenn man irgendeine annähernde Berechnung anstellt. Dies kann geschehen nach Oberflächen- und Tiefenmessungen. Aus den bisherigen Messungen berechnet man den Wasservorrat der Weltmeere auf 1285 Millionen Kubikkilometer oder 3 Millionen Kubikmeilen; dem entspricht dann ein Gehalt von ungefähr 32,125 Billionen Tonnen Chlornatrium. Im Verhältnis zu diesem Vorrat ist die Benutzung nur sehr gering, weil an vielen Orten Chlornatrium in massenhafter Ablagerung sich bequemer darbietet. Die Gewinnung aus dem Meerwasser findet nur da statt, wo besonders günstige Verhältnisse der Seeküste und der Jahrestemperatur zusammentreffen. Im ganzen schätzt man die Jahresproduktion von Seesalz auf 1,3 Millionen Tonnen in Europa. Meistens wird dabei die Sonnenwärme benutzt; in einzelnen Fällen aber auch das Verhalten der Salzlösungen beim Gefrieren durch

[1]) $CaCO_3$, Na_2CO_3, Fe_2O_3, NaJ oder MgJ_2 usw.

große Kälte. Was den ersteren Betrieb anlangt, so ist in Europa Portugal als Beispiel anzuführen; dort besteht fast die ganze Landesproduktion aus Seesalz. Auch Spanien, Frankreich, Italien und Österreich, sowie Rußland gewinnen Seesalz, während wir nicht in der Lage sind, dies zu tun. Die Küstenstriche der genannten Länder, welche diesen Betrieb haben, sind diejenigen des Mittelländischen, des Adriatischen und des Schwarzen Meeres, zusammen einen warmen Küstenstrich bildend. Was außereuropäische Länder betrifft, so weiß man von Japan, daß dort weder Steinsalz noch Quellsalz, sondern alles Salz durch Verdunstung von Meerwasser gewonnen wird, und zwar vornehmlich an den Küsten des Japanischen Mittelmeeres [1]). Auch diese Küsten gehören dem warmen südlichen Strich an. Wenn man alle diese Orte vergleicht, so erkennt man, daß eine gewisse, geographische Lage Bedingung für diesen Betrieb ist. Man gewinnt Salz ohne Anwendung künstlicher Wärme durch Verdunstung des Wassers in sogenannten Salzgärten, indem man es tatsächlich von den anderen, im Seewasser enthaltenen Stoffen trennt.

Es fragt sich also: worauf beruht die Möglichkeit der Trennung von Salzen, die in dünner Lösung, wie im Meerwasser, nebeneinander vorhanden sind? Die Antwort ist: die Möglichkeit ist gegeben durch fraktionierte Verdampfung, wenn die Löslichkeit der in Betracht kommenden Salze genügend verschieden ist.

Hier ist die Möglichkeit gegeben, durch fraktionierte Verdunstung Chlornatrium als das bei allen Temperaturen ziemlich gleich lösliche Salz zunächst von den schwerer löslichen Salzen zu befreien und zwar in zwei Abschnitten, die gleich näher zu bezeichnen sind. Nachdem dann Chlornatrium selbst auskristallisiert ist, bleibt eine Mutterlauge, welche die leichter löslichen Salze enthält. Diese wird gewöhnlich nicht zur Trockne gebracht, sondern als solche abgelassen. Für alle diese Vorgänge genügt die Sonnenwärme so, wie sie in südlich gelegenen Ländern zur Verfügung steht.

Der zu benutzende Apparat — der sogenannte Salzgarten — ist, wie alles bei Chlornatrium in Betracht kommende, einfach; ein brauchbares Resultat wird erzielt, wenn man bei der Wasserverdunstung gewisse Abschnitte mit Genauigkeit einhält. Beides ergibt sich aus folgenden kurzen Angaben:

Die Salzgärten haben, damit man diese Abschnitte machen kann, viele und verschieden große Abteilungen. Das Meerwasser tritt ein in eine große Abteilung, in welcher es 0,3 bis 2 Meter hoch steht und so lange ruht, bis alle aufgeschwemmten Stoffe abgesetzt sind und bis

[1]) Vgl. J. J. Rein, Japan nach Reisen u. Studien (Leipzig 1905) II, 368.



die Kohlensäure aus dem Wasser entwichen ist. Dadurch werden diejenigen Salze und Verbindungen abgeschieden, welche nur infolge des Vorhandenseins der Kohlensäure gelöst waren. Die Ausscheidung besteht aus Calciumkarbonat usw.

Da dies Zeit erfordert, ist die Verdunstung nicht unbedeutend. Das spezifische Gewicht des Seewassers, das von Hause aus etwa 1,02

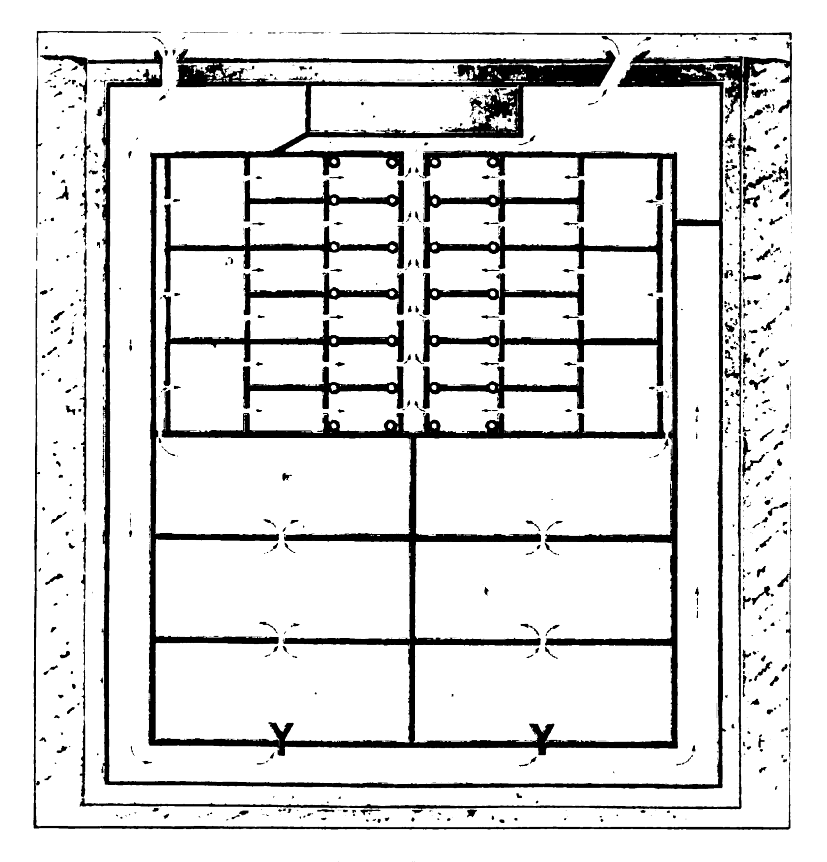


Fig. 1. Salzgarten.

war, steigt auf 1,116 bis 1,143. Dadurch ist der erste Abschnitt bezeichnet.

Durch hölzerne oder gemauerte Kanäle fließt das Wasser dann in kleinere Behälter und verdunstet so stark, daß die schwerlöslichen Salze auskristallisieren. Es sind hauptsächlich die Sulfate des Calciums und Magnesiums. Dieser zweite Abschnitt führt bis zu dem spezifischen Gewicht einer gesättigten Lösung von Chlornatrium, d. i. 1,2. Endlich

drittens tritt diese gesättigte Lösung in noch kleinere Behälter und liefert durch Verdunstung Kristallisationen von Chlornatrium, welche man als solche sammelt.

Sie müssen aber wiederum von leichter löslichen Salzen, die sich mit ausscheiden, befreit werden; dies geschieht hauptsächlich dadurch, daß man die Kristallisationen im Freien aufhäuft. Die zerfließlichen Salze ziehen dann Wasser an, und es wird gesorgt, daß diese, namentlich Chlormagnesium, abfließen können. Dazu werden besondere Unterlagen für das Salz hergerichtet, und dieses in geeigneter Weise gegen den Regen geschützt. Endlich fließt Mutterlauge ab.

Die Anordnung des Ganzen läßt die Zeichnung (Fig. 1) erkennen. Die beiden ersten Abschnitte bezeichnet man kurz durch folgende Zahlen, welche die Zunahme des spezifischen Gewichts bedeuten;

I. von 1,02, dem spezifischen Gewicht des Meerwassers, bis zu durchschnittlich 1,13;

II. von 1,13—1,2, dem spezifischen Gewicht der gesättigten Chlornatriumlösung.

Die dann folgenden Kristallisationen sind natürlich ungleich, weil nicht immer vollständige Entfernung der schwerer und leichter löslichen Salze gelingt. Deshalb ist nur die erste Kristallisation gutes Speisesalz mit etwa 97% Chlornatrium und 3% anderer Salze von lockerem Gefüge der Kristalle. Je weiter die Konzentration geht, um so mehr treten Bestandteile der Mutterlauge in die Kristallisationen des Chlornatriums.

Will man also nur Speisesalz gewinnen, so entläßt man viel Mutterlauge.

Es gibt aber ein zweites brauchbares Chlornatrium.

Man erhält sogenanntes „Fabriksalz“ mit etwa 94% und endlich Kristallisationen mit etwa 91% Chlornatrium, die sich besonders für Konservierungszwecke, zum Einsalzen eignen, weil sie etwa 1% Chlormagnesium enthalten.

Daran schließt sich die Frage, wie man die verschiedenen Kristallisationen voneinander unterscheiden kann, ohne jedesmal genaue Analysen zu machen.

Beide letzteren Kristallisationen enthalten 4—6% Wasser; sie schließen Mutterlauge ein, und dies gibt sich beim Erhitzen zu erkennen. Die Kristallgruppen werden mit einer gewissen Heftigkeit und mit Geräusch zersprengt, weil die Mutterlauge sich ausdehnt. Dadurch ist ein Kennzeichen gegeben für die Beschaffenheit der Kristalle, welches dazu führt, den Betrieb zu unterbrechen oder zu ändern. Solche Kennzeichen werden in der Technik nicht unbenutzt gelassen. Denn man

hat nicht überall die Einrichtung und nicht immer die Zeit für eingehendere Untersuchung. Natürlich ist damit durchaus nicht gesagt, daß die Untersuchung überflüssig ist.

Die aus starker Mutterlauge erhaltenen Kristalle erweisen sich auch als hygroskopisch, was reines Chlornatrium nicht ist, und haben einen bitteren Geschmack nach Magnesiumsulfat. Von Umkristallisieren und sonstigen Reinigungsprozessen kann kaum die Rede sein; dazu sind andere Einrichtungen erforderlich, die nur ausnahmsweise benutzt werden. In diesem Zusammenhange benutzt man die verschiedenen Kristallisationen, die man in der angegebenen, sehr einfachen Weise erhält.

Das für Konservierungszwecke besonders geeignete Salz ist ein diesem Betriebe eigentümliches Erzeugnis.

Außerdem enthält die Mutterlauge zwei wertvolle Stoffe: Kalisalze und Bromverbindungen. Auf die Mutterlaugen von der Seesalzgewinnung ist also später zurückzukommen.

Wie demnach an warmen Küstenstrichen die Wärme der Luft zur Konzentration benutzt wird, so kann man auch durch Frost aus dem Meerwasser starke Salzlösungen gewinnen. Dies führt auf die allgemeine Frage: was geschieht, wenn eine Salzlösung so stark abgekühlt wird, daß sie zum Teil erstarrt? Also nicht bis — 19°, so daß sie ganz fest wird. Sie spaltet sich beim Gefrieren in der Weise, daß fast reines Wasser in Eis übergeht und eine stärkere Lösung zurückbleibt.

Dieser Prozeß der Anreicherung läßt sich wiederholen; jedoch schließt das ausfrierende Eis um so mehr Chlornatrium mechanisch ein, je konzentrierter die Lösung wird, so daß die Anreicherung ihr Ende findet und man festes Salz nur durch Anwendung künstlicher Wärme gewinnen kann.

Dies ist wiederum nur an wenig Orten ausführbar, geschieht aber in Rußland, wie einzelne Betriebe beweisen. Rußland hat an seinen Küsten große Temperaturunterschiede, so daß gewisse Zeiten hindurch Kälte herrscht, die für den Ausfrierungsprozeß vollkommen geeignet ist, und doch in der übrigen Zeit des Jahres Zufuhr von Brennstoff und Betrieb mit solchem stattfinden kann. Immerhin bleibt der eigentliche Seesalzbetrieb der auf Kosten der natürlichen Wärme stattfindende. Daß man bei dem großen Bedarf an Chlornatrium diesen Betrieb nicht überall einrichtet, wo es überhaupt nur möglich ist, hat seinen Grund in dem Vorkommen anderen Salzes.

B. Steinsalz. Steinsalzlager finden sich in fast allen Ländern der Erde, aber nicht alle sind mit Vorteil benutzbar. Sie können nicht einer bestimmten geologischen Formation zugewiesen werden, sondern überall, von der Silurformation bis zur Jetztzeit vorkommen.

Die deutschen Lager gehören entweder der Zechsteingruppe an, oder sie liegen auf der Grenze von Dyas- und Triasformation.

Als nächstliegendes Beispiel sei angeführt: in der Trias das große, für Deutschland sehr wichtige Lager, welches sich von Helgoland bis nach Hohensalza in Posen hinzieht und an mehreren Stellen benutzt wird, bei Hildesheim, bei Staßfurt und Erfurt, bei Hohensalza usw. Am lehrreichsten ist die Beschaffenheit dieses Lagers bei Staßfurt. Dort findet man über einem ungeheuren, bisher nicht durchbohrten Block von Steinsalz zwei andere Schichten in geringerer, aber immerhin sehr auffälliger Stärke. Die eine davon besteht aus Calciumsulfat (Gips und Anhydrit), die andere aus einem Salzgemisch, welches hauptsächlich Sulfate und Chloride des Magnesiums, des Calciums und des Kaliums enthält, aber auch Bromverbindungen. Beide Schichten ergänzen das Steinsalz, welches zum Teil ganz rein und klar auftritt, derartig, daß man die Summe der festen Bestandteile des Meerwassers vor sich hat.

Wir haben hier:

Schicht I = Chlornatrium,
„ II = Calciumsulfat,
„ III = Magnesiumsulfat, Chlormagnesium, Chlorkalium, Bromnatrium,

also dieselben Salze, welche die Tabelle, betreffend Zusammensetzung des Meerwassers, aufführt.

Umsetzungen natürlicher Art haben andere Sulfate und Doppelsalze, die man vorfindet, entstehen lassen. Diese werden später bei den „Kalisalzen" noch zu erwähnen sein.

Zunächst ist die Schlußfolgerung, die sich daraus ergibt, festzulegen: die natürlichen Steinsalzlager sind aus einer dem Meerwasser entsprechenden Salzlösung hervorgegangen.

Für das hier vorliegende ergibt sich etwa folgender Entstehungsvorgang:

Das Chlornatrium ist, infolge seiner verhältnismäßig einfachen Eigenschaften — seiner in Kälte und Hitze wenig verschiedenen Löslichkeit — als zusammenhängende Masse allein auskristallisiert. In dieser zusammenhängenden Masse gibt es aber Jahresringe, begrenzt durch alljährlich wiederkehrende Absätze von Sinkstoffen, welche sich ansammelten, wenn die Kristallisation infolge der Winterkälte langsam wurde. Sie lassen einen sicheren Schluß auf die Dauer des Vorganges ziehen.

Die sogenannten ozeanischen Abscheidungen, auf die es hier ankommt, haben Jahresringe von 8—9 Zentimeter Stärke, während die

von sekundären Abscheidungen — aus wieder aufgelöstem Salz entstanden — kleiner sind. Da nun das Lager mit den großen Ringen etwa 900 Meter stark ist, so haben zu seiner Bildung wenigstens 10 000 Jahre gehört. In dieser Zeit hat natürlich eine enorme Schicht von Lauge ihren Druck auf die regelmäßig sich ausscheidende Kristallisation von Chlornatrium ausgeübt. Infolge dessen ist erstens das Steinsalz durch Zusammenpressung der einzelnen Kristallwürfel so kompakt geworden, wie man künstlich Chlornatrium nicht erhalten kann. Es ist weiterhin die übrige Lösung nach oben gedrängt — in die freien Räume, in denen schon vor der Kristallisation des Chlornatriums eine

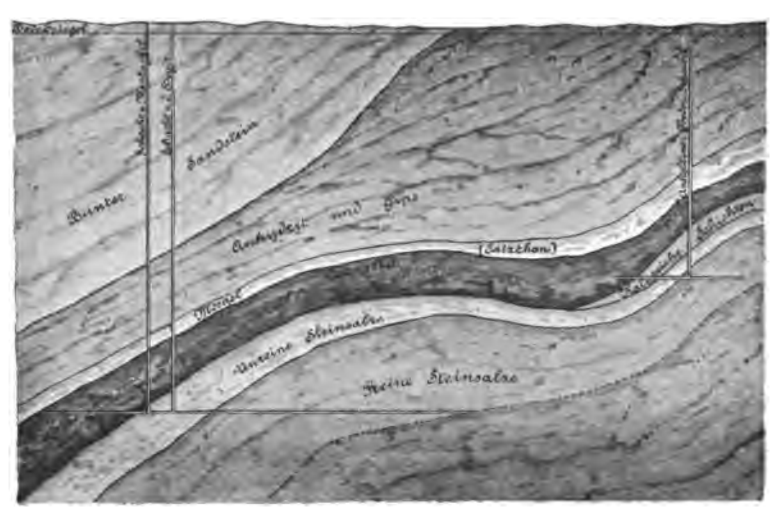


Fig. 2. Salzbergwerk von Staßfurt.

weniger feste, bröckliche Abscheidung der schwerlöslichen Salze, insbesondere des Calciumsulfats, stattgefunden hatte.

Da schließlich fast alles zur Trockne gebracht wurde, so findet sich in diesen oberen Räumen auch die Kristallisation der Mutterlauge, also die Summe der leichter löslichen Salze, unter denen Chlormagnesium und Kalisalze die Hauptrolle spielen. In dieser ebenfalls nicht kompakten Ablagerung finden sich fast alle Bestandteile des Meerwassers, welche übrigblieben, als das Chlornatrium auskristallisiert war. Alles dies ist im Staßfurter Lager deutlich zu erkennen (vgl. die Zeichnung Figur 2). Durch besondere Gunst der Umstände ist alles erhalten geblieben, wie bei absichtlich in größtem Maßstabe angestelltem Experiment.

Der Beweis, daß dieses Lager aus Meerwasser entstanden ist, be-

hält auch für die anderen Steinsalzlager seine Bedeutung. Nehmen wir als weiteres Beispiel das seit 700 Jahren betriebene Salzbergwerk Wieliczka in Galizien. Dort sind außer dem Steinsalz auch die schwer löslichen Salze des Meerwassers erhalten geblieben. Man findet keinen großen zusammenhängenden Block, wie in Staßfurt, sondern einzelne, bis 450 Kubikmeter große Klumpen, bestehend aus Steinsalz mit Schichten von Calciumsulfat, beides in Ton und Mergel eingebettet. Einzelne dieser Klumpen sind klar, andere hellgrau und dunkelgrau gefärbt. Man macht sich das Bild von dem Vorgange, daß die Masse des Meerwassers eingeströmt ist in ein zerklüftetes Gebirge und die Kristallisation nicht, wie in Staßfurt, bei vollkommener Ruhe zu Ende gekommen, sondern nur teilweise möglich gewesen ist, während einiger Hunderte von Jahren. Nach Ausscheidung der schwer löslichen Salze hat die Kristallisation des Chlornatriums begonnen und ist bis zu einer



Fig. 3. Salzbergwerk Wieliczka.

erheblichen Ausdehnung gelangt; dann aber ist der Prozeß unterbrochen worden, die übrige Lauge ist fortgeschwemmt, mit dieser Lauge vielleicht noch viel Chlornatrium, jedenfalls alle leicht lösbaren Salze.

Das Vorkommen der letzteren in massenhafter Abscheidung ist überhaupt selten. Färbungen des Steinsalzes, wie sie in Wieliczka vorkommen, sind dagegen keine Seltenheit. Die graue Farbe ist Mergel oder Ton. Ferner ist rote und braune Färbung häufig vorhanden. Sie rührt von Eisenoxyd und anderen Oxyden schwerer Metalle her. Eigentümlicher Art ist der blaue und violette Farbenton und durch klaren Steinsalzes. Er rührt nicht von färbenden Metalloxyden her, sondern ist optisch zu erklären.

Man nimmt an, daß feine Schichten von metallischem Natrium oder Kalium, welche zwischen die Kristallschichten eingelagert sind, die Farbe hervorbringen, und hat in der Tat die gleichen Wirkungen durch Erhitzen der Kristalle in geschlossenen Röhren mit Natrium, also

durch elektrolytische Wirkung erzielt[1]). Außerdem finden sich Gase in Salz eingeschlossen, und zwar deutlich erkennbar in dem sogenannten Knistersalz, welches weiß aussieht oder eine graue Färbung hat. Dieses Salz zerplatzt im Wasser unter schwachem Knistern, weil die eingeschlossenen Gase unter Druck stehen und die Wände zersprengen, wenn sie dünn werden.

1 Kilogramm Salz enthält nicht selten über 100 Kubikzentimeter Gas, und dieses besteht hauptsächlich aus Methan. Während Methan-z. B. 86 % ausmacht, findet man außerdem Äthan, Stickstoff, Kohlensäure usw. Infolgedessen gibt es Grubengase und explosive Gemenge mit Luft nicht nur in Kohlenbergwerken, sondern auch in Steinsalzlagern.

Also das Steinsalz unterscheidet sich von dem Seesalz erstens durch die äußere Form, die festere, unter Druck gebildete Fügung und zweitens häufig durch Beimengungen und Einschlüsse.

Was die Gewinnung des in großen Ablagerungen vorkommenden Steinsalzes betrifft, so hängt die Möglichkeit des bezüglichen Bergbaues vor allem von geologischen Verhältnissen ab. Man verschafft sich also zunächst durch Bohrungen ein Bild von der Beschaffenheit und Ausdehnung des unterirdischen Lagers.

Sehr vollendete Einrichtungen der Bohrmeißel, wie sie im Gebrauch sind, ermöglichen es, in den Meißeln sogenannte Bohrkerne ans Tageslicht zu fördern, die einen genügenden Aufschluß über die vorhandenen Gesteinsschichten geben. An den Bohrmeißeln, die hohl sind, befinden sich Diamanten, und zwar schwarze oder bräunliche, die zwar als Schmucksteine nicht zu verwenden sind, aber immerhin sehr hohen Wert haben.

Wenn daher wohl die Ansicht hervortritt, die künstliche Darstellung des Diamanten sei nicht besonders zu erstreben, da es sich nur um Schmuckgegenstände, deren Wert mit der Seltenheit zusammenhänge, handle, so ist dies ein Irrtum. Wegen seiner Härte hat der Diamant die hier bezeichnete und ähnliche Verwendungen ganz allgemeiner Art.

Er führt den Bohrmeißel mit Sicherheit durch jedes Gestein. Die so beschaffenen Maschinen bleiben lange Zeit im Betriebe; es kommt natürlich trotzdem vor, daß die Stangen abbrechen, daß man wieder neu anstellen muß usw.

Schließlich erhält man Bohrkerne, die aus unbenutzbarem Erdreich und benutzbarem Salz bestehen können. Außerdem treten aber die

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 30, 156 u. 403 (1897).

verschiedensten Mitteldinge auf; man findet gefärbtes Salz neben dem klaren usw.

Abgesehen von diesen Vorarbeiten kommen bei diesem Bergbau andere Verhältnisse in Betracht, welche ihn zu einem ausgebildeten, immer selbständig dastehenden, meist staatlich geleiteten Betriebe machen. Hier sind daher nur folgende Andeutungen mit Bezug auf andere Betriebe der Salzgewinnung zu machen.

Selten tritt der sogenannte Salzstock zutage, so daß das Salz steinbruchartig gewonnen werden kann, was natürlich die einfachste und billigste Art ist. In der Regel liegt das Salz tief, oft so gebettet, daß man nicht in lohnender Weise dazu gelangen kann. Daher wird das erwähnte große Lager in Deutschland nur an einzelnen Stellen benutzt. Dabei geht man dann meist durch Schächte, d. h. durch senkrecht angelegte Einfahrten, nieder. Je nach der Beschaffenheit des Erdreichs kommen aber auch Stollen, d. h. horizontale Gänge, in Anwendung. Immer muß man nach einem bestimmten Plane vorgehen und, wo man das Steinsalz forträumt, genügend starke Wände zurücklassen, damit das Darüberliegende nicht zusammenstürzt. Diese Rücksichten finden ihren Ausdruck in der Bezeichnung der Art des Abbaus. Man spricht von Glockenbau, Kammerbau, Pfeilerbau, weil man glocken- und kammerartige Räume abbaut, indem man das übrige stehen läßt, und weil man Pfeiler zum Tragen des unterirdischen Baues in bestimmten Abständen belassen muß. Damit geht verbunden, daß solche Salzbergwerke noch sehr viel Salz enthalten, wenn diese Art der Gewinnung aufhört.

Wiederum gibt der Ausbau des Staßfurter Bergwerks, wo man in einem großen zusammenhängenden Block von Steinsalz arbeitet, ein sprechendes Bild solcher Verhältnisse. Dort werden ganz regelmäßig übereinander Gänge angelegt, indem man das Steinsalz forträumt. Es bleiben aber starke Schichten und Pfeiler von Salz stehen, welche das unterirdische Gebäude tragen. Man treibt also Pfeilerbau, bei welchem die Pfeiler aus Salz selbst bestehen, die sonst wohl auch aus anderem Stoff bestehen können.

So bleibt in dem Bergwerk viel Salz zurück und dies erklärt, was nachher noch vorkommt, nämlich, daß man häufig verlassene Bergwerke oder Strecken derselben auf Salz ausbeutet — in anderer Weise (siehe Gewinnung von Solen).

Das geförderte Salz selbst wird in der Regel zerkleinert oder gemahlen, wozu große Mühlen und Kollergänge dienen; es ist nur ausnahmsweise rein im Bergwerk und wird meist noch durch die Art

der Förderung verunreinigt. Auch in zerkleinertem Zustande löst es sich erheblich langsamer als das durch Abdampfen kristallisierte Siedesalz, oder in den Salzgärten gewonnene Seesalz. Trotzdem findet umfangreiche Verwendung des Steinsalzes für Speisezwecke statt, aber weniger bei uns als in Indien usw. Im Inlande ist es die Grundlage der chemischen Großindustrie, des umfangreichen Betriebes, aus welchem Natriumverbindungen und Chlorverbindungen hervorgehen.

C. Die dritte Art von Chlornatrium ist Quellsalz oder Siedesalz.

Es ist bei uns, wo man nicht mit inländischem Seesalz zu rechnen hat, dasjenige Chlornatrium, welches den Bedarf an Speisesalz zu decken hat, also rein sein soll. Es wird gewonnen durch Versieden von Salzlösungen verschiedenen Ursprungs und wechselnder Zusammensetzung, also durch Trennungsverfahren, wie Seesalz. Zunächst sind es Salzquellen, d. h. auf natürlichem Wege entstandene und von selbst zutage tretende Salzlösungen, sogenannte Salzsolen, die durch Siedeprozesse auf festes Salz dieser Art verarbeitet werden. Solche Lösungen entstehen, wenn Süßwasserquellen auf ihrem Wege zur Oberfläche der Erde über Salzlager hinfließen und Salz aufnehmen. Die Lösung wird um so stärker, je inniger die Berührung ist. Naturgemäß bilden sich solche Lösungen in der Nähe der Steinsalzlager, und da deren Ursprung auf Seewasser zurückgeführt wurde, so stammt schließlich alles Chlornatrium aus dem Meere.

Demgemäß hat man bei den zu versiedenden Salzlösungen mit denselben Nebenstoffen zu rechnen wie in dem Meerwasser. Aber von diesen Lösungen wird verlangt, daß sie von Hause aus mehr Salz enthalten als Seewasser. Denn Seewasser oder ähnlich dünne Lösungen können die Kosten eines Siedeprozesses nicht tragen. Man kann sie wohl mit Hilfe der Sonnenwärme verarbeiten oder durch Benutzung von starkem Frost anreichern. Aber für einen mit Brennmaterial zu betreibenden Siedeprozeß stellt sich eine andere Berechnung heraus. Das ist ein Gesichtspunkt, der in diesem Zusammenhange nie außer acht bleibt.

Durchaus nicht jede Lösung ist von diesem Gesichtspunkte aus siedewürdig; vielmehr werden schwache Salzlösungen erst auf einen gewissen Salzgehalt gebracht; dies geschieht auf dreierlei Weise. Erstens, man löst in der natürlichen dünnen Lösung mehr Chlornatrium auf und reichert sie auf diese Weise an, wobei selbstverständlich nur Material benutzt werden kann, das als solches nicht brauchbar ist. Zweitens, man bringt einen Teil des Wassers an der Luft ohne künst-

liche Wärme zur Verdunstung, und drittens, man läßt einen Teil des Wassers durch Kälte ausfrieren.

Das erste Verfahren, das immer mehr an Bedeutung gewinnt und das zweite mehr und mehr verdrängt, hat sich in der Weise entwickelt, daß man Steinsalze, die übermäßig viel Nebenstoffe, und zwar unlösliche — sogenanntes totes Gestein —, mitführen, nicht besser zu verwerten wußte als zur Anreicherung von natürlichen schwachen Salzsolen.

Ebenso sind verlassene Salzlager in der Weise noch auszunutzen, daß man Solen hineinleitet. Dann ist man absichtlich auf Salzlager niedergegangen (mit Stollen), die eine Förderung fester Massen nach ihrer Struktur usw. nicht gestatten oder lohnen und hat den natürlichen Prozeß künstlich nachgeahmt, welcher Solen liefert. Man bleibt dabei immer gebunden an das Vorkommen von Chlornatrium, welches direkte Verwertung nicht gestattet. Da aber dieses sehr ausgedehnt ist, so gewinnt das Verfahren beständig an Umfang.

Von dem zweiten Verfahren kann man das Umgekehrte sagen, daß es an Bedeutung verliert. Doch ist es vorläufig noch im Gebrauch und bekannt als Gradierverfahren, welches zwar mit der Wasserverdunstung eine erhebliche Reinigung verbindet, aber auch an großen Mängeln leidet. Die Gradierung ist ein Verdunsten von Wasser durch die Wärme der Luft, also etwas Ähnliches wie die Gewinnung von Seesalz in den Salzgärten. Da wir aber nicht solche Lufttemperatur zur Verfügung haben wie die Länder, in denen sich die Anlage von Salzgärten lohnt, kommt man bei uns mit stärkeren Lösungen, als das Seewasser ist, durch die Luftwärme nicht zur Kristallisation von Chlornatrium, sondern nur zur Ausscheidung der schwer löslichen Salze und zur Herstellung einer stärkeren Lösung. Dazu dienen die Gradierwerke.

Was zunächst den Apparat betrifft, so sind die Gradierhäuser große, festgezimmerte Balkengerüste, welche vollständig mit Dornen (prunus spinosa, Schlehdorn oder Schwarzdorn) ausgesetzt sind, um viel Oberfläche zu bieten. In der Regel stehen zwei solcher Dornenwände nebeneinander, damit man nach dem Winde wechseln kann und dadurch das Verwehen einschränkt.

Über der Dornenwand liegt der ganzen Länge nach ein wasserdichter Kasten, oder Röhren mit einer großen Anzahl von Hähnen, aus denen man die durch die Röhren zugeführte Sole an verschiedenen Stellen auf die Dornenwand niederfließen läßt. Die niederfließende Sole wird unten auf geneigter Bühne aufgefangen und fließt zunächst in lange Rinnen auf beiden Seiten, von denen man entweder die verstärkte

Sole wieder nach oben pumpt oder in den zum Siedehause führenden Kanal ablassen kann.

Das Wesentliche läßt die Figur 4 erkennen.

Man läßt die Salzsole mindestens dreimal niederfließen und erzielt

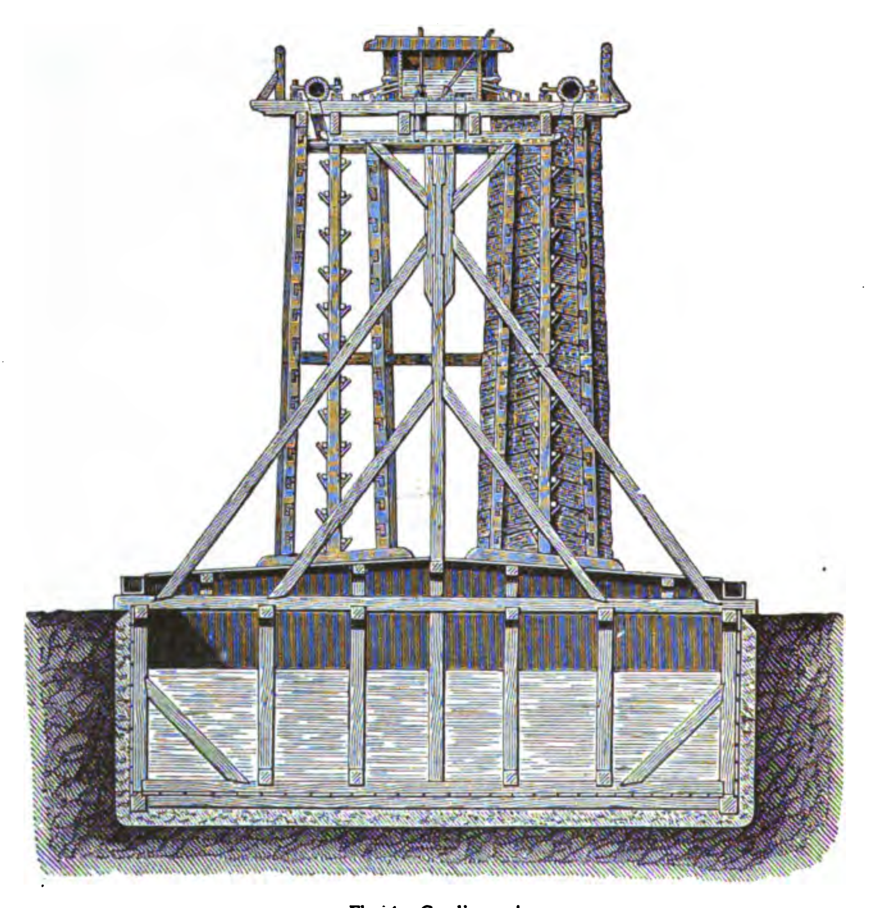


Fig. 4. Gradierwerk.

dadurch eine sehr starke Ausscheidung der neben dem Chlornatrium in der Lösung vorhandenen, auf Grund des Vorhandenseins von Kohlensäure gelösten Salze und eine ebenso wesentliche Abscheidung der schwer löslichen Salze, insbesondere des Calciumsulfats, wie die folgende Analyse der Absätze auf den Dornen zeigt. Beim ersten Niederfließen setzt die Lösung ganz vorwiegend Calciumkarbonat ab. Die Krusten auf den Dornen bestehen aus:

I. 80 % Calciumkarbonat ($CaCO_3$), 4 % Calciumsulfat ($CaSO_4$), 5 % Magnesiumkarbonat ($MgCO_3$) usw. mit Wasser.

Die bei dem zweiten Niederfließen entstehenden Krusten enthalten dagegen über 75% Calciumsulfat, z. B:

II. 0,02 Calciumkarbonat, 76 % Calciumsulfat und 24 % Magnesiumkarbonat.

Dies bleibt bei den weiteren Fällen ziemlich unverändert. Die Unterschiede der beiden Krusten sind äußerlich sofort zu erkennen, wenn sie getrennt werden, während sonst unbestimmtere Formen nacheinander entstehen.

In der Summe dieser Ausscheidungen liegt der eigentliche Vorzug des Verfahrens, in vollkommener Übereinstimmung mit dem Vorgange in den ersten Abteilungen der Salzgärten. Diese Salze würden bei direktem Versieden in den Pfannen als höchst störende Absätze sich ausscheiden, und deren Entfernung ist eine Reinigung, welche vollkommen dem Bedürfnisse entspricht.

Im übrigen kann man die Wasserverdunstung nicht bis zur Ausscheidung von Chlornatrium treiben, nicht einmal zur Herstellung konzentrierter Lösung, welche 26,5 Prozent Chlornatrium enthält, weil der Verlust durch Verwehen und Verspritzen zu groß wird. Es gilt als viel, wenn man 25 %ige Lösung erzielt, und selbst damit ist ein erheblicher Verlust verbunden (etwa ein Fünftel des vorhandenen Chornatriums). Dabei ist der ganze Betrieb von Wind und Wetter abhängig; auch verlangt er einen zu großen Raum, als daß er noch allgemeiner werden könnte, als er bereits ist.

Zu diesen beiden nebeneinander bestehenden Verfahren der Herstellung siedewürdiger Lösungen des Chlornatriums kommt als drittes die Entfernung von Wasser durch Frost, die ihrem Wesen nach klargestellt wurde und an einzelnen Orten in Rußland ebenso für Quellsole wie für Meerwasser betrieben wird. Alle drei Verfahren finden erst ihren Abschluß durch den Siedeprozeß, und zwar versiedet man Lösungen von 18—25 % Chlornatrium. Die Feststellung des Gehalts geschieht in einfachster Weise durch das spezifische Gewicht, denn das spezifische Gewicht der Chlornatriumlösungen wächst in gradem Verhältnis mit dem Gehalte, wie schon angeführt wurde. Natürlich hat man immer noch andere Salze in Lösung, auch nach dem Gradierprozesse, aber das spezifische Gewicht gibt den nötigen Anhalt für die Beurteilung.

Das Versieden geschieht in besonderen Siedehäusern, im einfachsten Fall unter Benutzung flacher, aus Eisenblech hergestellter Pfannen, in denen die Lösung wenig hoch steht und welche der Heizung eine

große Fläche bieten. Über diesen liegen in der Regel Trockenkasten für fertiges Salz, die durch die abziehenden Heizgase erwärmt werden, und sind ferner Abzugsvorrichtungen angebracht, weil die Dämpfe belästigend wirken.

Dabei ist wesentlich, was bei jedem Abdampf- und Kristallisationsprozesse d. h. bei unzähligen Betrieben der chemischen Industrie wiederkehrt: der Betrieb ist nicht unnötig zu unterbrechen. Man darf eine große Heizvorrichtung nicht beliebig in Gang setzen, wie man eine Gasflamme im Laboratorium anzündet, sondern muß die ganze Sache so einrichten, daß sie für lange Zeit und in regelmäßiger Weise fort-

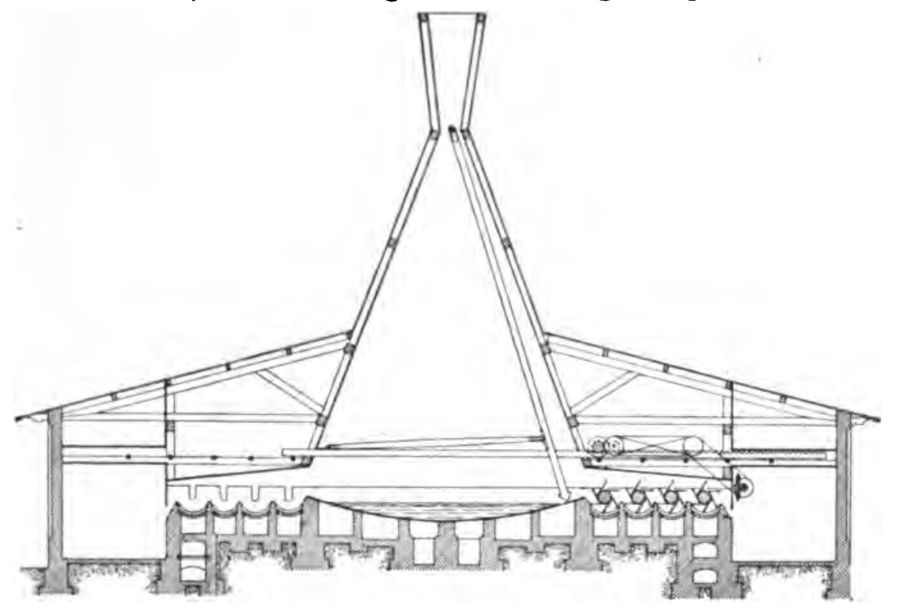


Fig. 5. Siedepfanne für Kochsalz.

geht. Es gilt dafür die allgemeine Bezeichnung: ununterbrochener Betrieb, d. h. durch Wochen und Monate, kurz, solange es möglich ist, fortgesetztes Sieden, in diesem Falle wie in vielen ähnlichen Fällen. Die Möglichkeit, unter regelmäßiger neuer Zuleitung von Sole das Sieden und Gewinnen von Salz fortzusetzen, wird in diesem Falle dadurch begrenzt, daß die Nebenstoffe sogenannten Pfannenstein bilden, sowie dadurch, daß von Zeit zu Zeit die starken Mutterlaugen fremde Salze in die Chlornatriumkristallisation zu bringen anfangen.

So hat bei jedem Betriebe ähnlicher Art die Fortsetzung des Siedeprozesses einmal ihre Grenze. Nur ist alles darauf eingerichtet, daß man so wenig wie möglich unterbricht. Große Betriebe dieser Art,

wie wir sie haben, stellen jährlich 100000 Tonnen her, d. h. 100 Millionen Kilogramm. Es handelt sich also darum, täglich 300000 kg kristallisiertes Chlornatrium aus den Pfannen zu entnehmen, zu trocknen usw. Um das zu tun, hat man die verschiedensten Einrichtungen, welche der Menschenarbeit zu Hilfe kommen. Z. B. wird das auskristallisierende Salz aus der absichtlich in Schalenform hergestellten Pfanne durch Spatel hervorgeholt, die an pendelartigen Stangen beständig hin und her schwingen, also nach rechts und links das Salz aus der Lauge auf die Ränder der Pfanne befördern. Dort bleibt das Salz einige Zeit, um abzulaufen; d. h. die hygroskopischen Nebenstoffe ziehen Wasser an und fließen zurück. Das Salz selbst wird durch einen weiteren Nachschub in den Trockenapparat befördert. Dieser besteht aus mehreren geheizten Rinnen, welchen das Salz durch Flügelräder zugeführt und wieder entnommen wird.

Eine Vorstellung von dieser Art der Einrichtung gibt die vorstehende Figur 5.

Nach dieser Erörterung des Siedeprozesses sieht man klar den Vorteil vor Augen, welcher in der Benutzung der Luftwärme bei Gewinnung des Seesalzes liegt, ferner die Notwendigkeit, in unserem Klima wenigstens siedewürdige Lösungen herzustellen, ehe man den Siedeprozeß beginnt.

Was die Form des durch Verdunsten oder Versieden erhaltenen Chlornatriums betrifft, so sind die Würfelgebilde noch zu unterscheiden nach Größe und Zusammenfügung. Das kann je nach Bedarf erreicht werden: bei raschem Sieden und Stören der Kristallisation erhält man feinkörniges Salz, bei langsamem Sieden grobes Salz, bei allmählicher Verdunstung Pyramiden u. dgl. Auch dies ist allgemeine Regel. Immer entstehen dabei lockere Kristallgebilde, welche sich verhältnismäßig rasch in Wasser lösen und daher für Speisezwecke besonders geeignet sind.

Damit ist die Darstellung von Chlornatrium klargestellt. Sie gibt wie erwähnt das Musterbild ab, welches oft wieder zu zitieren ist. Daher ist im Rüchblick Einiges zusammenfassend hervorzuheben. Von Bedeutung für alle ähnlichen Betriebe bleibt Folgendes:

Man gewinnt Chlornatrium in verschiedener Beschaffenheit und verschiedenen Reinheitsgraden, weil es verschiedene Verwendungen hat, und man braucht dafür verschiedene Einrichtungen. Jede dieser Einrichtungen ist mit Rücksicht auf die Eigenschaften der in Betracht kommenden Stoffe so gemacht, daß sie regelmäßig ihrem Zweck entspricht und stets die gleichen Produkte liefert, fertige Gebrauchsprodukte. Auf das Hilfsmittel des nachträglichen Reinigens oder Umkristallisierens verläßt man sich nicht. Dieses bei Arbeit im kleinen Maßstabe immer

aushelfende Mittel kommt im großen nur zur Anwendung, wenn es, wie wir in anderem Zusammenhange sehen werden, unmöglich ist, in einem regelrechten Herstellungsprozesse den gestellten Anforderungen zu genügen.

Mit gutem Grunde verfährt man so. Denn die nachträgliche Arbeit des Umkristallisierens ist ein neuer Betrieb; sie verlangt ihren besonderen Raum und ihre Einrichtung, sie macht Kosten und Umstände.

Alles dies ist zu vermeiden, sofern es eben möglich ist. In der Technik hat man sich vorher Rechenschaft zu geben, zu welchem Ergebnis die Arbeitsmethode führt, und wenn dies Ergebnis ein genügendes ist, so kann alles darauf eingerichtet werden.

Danach kommen wir zu den

IV. Verwendungsarten des Chlornatriums.

Das Chlornatrium dient erstens als Speisesalz für Menschen, und zwar ist es ein unentbehrliches Hilfsmittel unserer Ernährung. Unser Blut enthält etwa 4 pro Mille Chlornatrium. Es dient in demselben Sinne als Viehsalz, d. h. als Zusatz zum Viehfutter, natürlich in geringerer Beschaffenheit, als Steinsalz usw. Ferner dient es als Konservierungsmittel für Fleisch, Fische, tierische Häute und pflanzliche Stoffe; drittens zur Herstellung von Chlor, von Natrium- und Chlorverbindungen, also in der chemischen Großindustrie und endlich als Hilfsmittel des Betriebes anderer Industrien, z. B. der Seifenfabrikation, der Gerberei, der Fabrikation künstlicher Farbstoffe, vieler Hütten- und Röstprozesse. Infolgedessen ist das Chlornatrium einer der größten Verbrauchsgegenstände. In Europa braucht man jährlich etwa 7 Millionen Tonnen, also 7 Milliarden Kilogramm. Dazu tragen als größte Produktionen bei diejenigen von England, Rußland, Deutschland und Frankreich, so daß diese vier Länder etwa 6 Millionen Tonnen jährlich liefern. Die übrigen Länder, Österreich-Ungarn, Italien, Spanien usw., sind weniger stark beteiligt; im ganzen aber kommt man in Europa leicht über 6 Millionen Tonnen, und die ganze Salzproduktion der Erde wird auf 18 Millionen Tonnen geschätzt. 10 Millionen Tonnen werden als Speisesalz für Menschen verwendet [1]).

Dieser große Verbrauchsgegenstand ist nun so ziemlich überall ein Steuerobjekt geworden, aber nur in dem Sinne, daß Salz, welches jeder Staatsbürger gebraucht, also Speisesalz, der Steuer unterliegt. Da nun außerdem sehr viel Salz für gewerbliche Zwecke gebraucht wird, so wird eine Unterscheidung notwendig; das führt auf die Vergällung

[1]) Vgl. im Übrigen J. O. Frhr. v. Buschman, Das Salz 1909.

oder Denaturierung, d. h. eine Einrichtung, die für Salz, Alkohol usw. getroffen ist, also eine allgemeinere Bedeutung hat. Weshalb diese Einrichtung nötig ist, erkennt man bald, wenn man den Wert des Salzes mit der Höhe der darauf gelegten Steuer vergleicht. Das hat sich, wie folgt, entwickelt. In England stieg die Salzsteuer zu Anfang des 19. Jahrhunderts bis auf 600 Mark für die Tonne, während die Tonne Salz 70 Mark kostete. Dort mußte also ein anderes Verhältnis geschaffen werden, um die Benutzung von Salz für Glaubersalz und Soda zu ermöglichen. Erst nachdem dies geschehen war, entwickelte sich diese Industrie, so daß sie die herrschende der Welt wurde, und jetzt rechnet man, daß die Tonne Salz im Fabrikbetriebe 6 Mark kostet. Bei uns rechnet man, daß z. B. in Staßfurt die Tonne Steinsalz 4 Mark kostet, die Tonne Siedesalz 25 Mark, während die Steuer für die Tonne Speisesalz 120 Mark beträgt. Trotz dieser Steuer, welche also das dreißigfache des Wertes von Chlornatrium ausmacht, wird dasjenige Salz, welches man nur messerspitzenweise braucht, in liberalster Weise jedem auf den Tisch gestellt. Denn beim Gebrauch im kleinen ist die Steuer ebensowenig fühlbar wie im Laboratorium.

Im Fabrikbetriebe aber muß man rechnen.

Sodafabrikation mit Salz, auf welchem eine solche Steuer ruht, ist nicht möglich. Deshalb wird Chlornatrium für Fabrikbetrieb steuerfrei abgegeben, wenn es „denaturiert“ ist.

Man unterwirft es also der Denaturierung, d. h. man macht es ungenießbar, so daß es in der einen Weise, nämlich als Speisesalz, nicht benutzt werden kann. Diese Denaturierungsverfahren machen nun viel Schwierigkeit und sind häufig Veränderungen unterworfen, weil dabei etwa folgende Anforderungen erfüllt sein müssen.

Erstens muß das Denaturierungsmittel nicht leicht wieder zu entfernen sein, um seinen Zweck zu erfüllen, und doch billig, weil es nur einen negativen Zweck hat.

Zweitens muß es im allgemeinen unschädlich, wenigstens nicht giftig sein, weil Irrtümer unvermeidlich sind.

Drittens darf es die Benutzung in der Industrie nicht stören, das macht große Überlegung nötig, weil die Benutzung eine sehr verschiedenartige ist.

Wird z. B., wie zuerst angenommen, Salz für Darstellung von Glaubersalz, Sulfat, gebraucht, so liegt es nahe, durch Zusatz von Schwefelsäure zu denaturieren, und dies geschieht in großem Maßstabe.

Schwefelsäure darf man aber nicht zusetzen, wenn das Salz für Soda nach dem Ammoniakverfahren oder zum Aussalzen von Seife dienen soll, gewöhnlich auch nicht für Benutzung in der Farbstoff-

industrie. Kurz es kommen mehrere Industrien in Betracht, von denen jede das für die andern passende Mittel als unbrauchbar bezeichnet.

Infolgedessen haben wir als Denaturierungsmittel im Gebrauch: Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniak, Seifenpulver usw., immer in dem Verhältnis, daß den erwähnten Anforderungen genügt wird. Stellt sich also z. B. die Frage, welches Salz in einem neuen Betriebe zu benutzen ist, so handelt es sich eigentlich darum, welcher von den zulässigen denaturierenden Zusätzen in diesem Betriebe am wenigsten stört. Das Chlornatrium, welches man im industriellen Betriebe benutzt, ist denaturiertes Steinsalz. Aber womit das Steinsalz denaturiert ist, muß man immer noch besonders berücksichtigen.

Schwefel und Schwefelverbindungen.

Um aus Chlornatrium Chlor sowie die Chlorverbindungen und die Natriumverbindungen, die in großer Menge zu den verschiedensten Zwecken gebraucht werden, herzustellen, bedient man sich vieler Mittel. In erster Linie aber dienen die Säuren des Schwefels, schweflige Säure und Schwefelsäure. Da diese Verbindungen sowohl als Anhydride wie als Hydrate benutzt werden, so bildet ihre Beschaffung ein großes und wichtiges Kapitel.

Um aber die Darstellung der Säuren des Schwefels richtig zu verstehen, muß man den Schwefel selbst kennen; wir finden also gleich Veranlassung, zu den einwertigen Elementen bzw. ihren Verbindungen ein zweiwertiges Element und dessen Verbindungen hinzuzunehmen. Es geschieht in der programmmäßigen Weise, so daß wir beginnen mit den

Eigenschaften des Schwefels, welche für die Sache wesentlich sind. Der Schwefel ist ein in zweierlei Formen, in Rhomben-Oktaedern oder in schiefen, rhombischen Säulen kristallisierendes Element, in gewissen Lösungsmitteln mit seiner gelben Farbe löslich. Unter diesen Lösungsmitteln ist jedoch das Wasser nicht zu nennen, vielmehr nur solche, deren Anwendung nicht überall und unter allen Umständen zu machen ist.

Besonders geeignet ist eine leicht siedende und leicht entzündliche Flüssigkeit der Formel CS_2, der Schwefelkohlenstoff. Dieser löst den Schwefel in folgendem Maße:

100 Teile CS_2 lösen bei 22° 46 Teile S.
100 „ „ „ „ 47° (Siedepunkt) 146,21 Teile S,

also bis zum $1^1/_2$ fachen seines Gewichts.



Vergleicht man damit ein sonst viel benutztes Lösungsmittel, den Alkohol, so sieht man den Unterschied, denn

100 Teile C_2H_6O (Alkohol) lösen bei 15 ° 0,12 Teile S,
100 „ „ „ „ „ 78 ° 0,42 „ S.

Gering ist das Lösungsvermögen von Äther und Benzol. Obwohl gewisse schwere Teeröle sowie auch Anilin mehr lösen, behält der Schwefelkohlenstoff seinen Vorzug. Er wird daher bei Arbeiten in kleinem Maßstabe immer benutzt, wenn Schwefel zu lösen oder zu entfernen ist.

Aber auch hier steht die Sache anders, wenn es sich um Fabrikbetrieb handelt. Erstens ist die erwähnte Eigenschaft, bei niedrigem Siedepunkte leicht entzündlich zu sein, im großen nicht gleichgültig, besonders nicht, wenn sie zur Bildung explosiver Gemenge mit der Luft führt, wie es hier der Fall ist. Ferner ist der Schwefelkohlenstoff physiologisch nicht ohne Einfluß; seine Dämpfe wirken auf die Arbeiter ein. So kommt es, daß man Lösungsmittel für Schwefel im großen nur selten und dann mit besonderen, ganz geschlossenen Apparaten verwendet. So gründet sich die Gewinnung von Schwefel im ganzen mehr auf seine Schmelzbarkeit und Destillierbarkeit als auf die Löslichkeit.

Zur richtigen Beurteilung der Erscheinungen beim Schmelzen und Destillieren gehört folgendes: Schwefel schmilzt bei 114,5 ° vollkommen. Er wird dick und zäh bei 250—260 °. Dieser Zustand läßt sich sogar längere Zeit erhalten, wenn man den auf 230 ° erhitzten Schwefel plötzlich abkühlt, z. B. durch Eingießen in Wasser. Dann bleibt der Schwefel weich und plastisch, so daß man Abdrücke von Formen daraus machen kann, die erst nach einigen Tagen die gewöhnliche Härte erlangen.

Im übrigen folgt beim Erhitzen die Sublimation bei 260—440 °, die Destillation bei 448 °. Das Verhalten ist also durchaus nicht einfach; man kommt leicht in Unbequemlichkeiten, wenn die Temperaturen an einem großen Ofen nicht richtig eingehalten werden. Wenn die Luft Zutritt hat, wird der Schwefel bei 260 ° entzündet. Er liefert unter gewöhnlichen Umständen Schwefeldioxyd, unter besonderen Verhältnissen aber auch Schwefeltrioxyd, also: SO_2 und SO_3 als Verbrennungsprodukte.

V o r k o m m e n. Der Schwefel ist hauptsächlich durch vulkanische Tätigkeit entstanden. Wo wir solche Tätigkeit noch heute beobachten, sehen wir meistens auch Schwefel entstehen. Er kommt dabei in kleineren Stücken ganz rein vor, als Seltenheit. Die großen Ab-

lagerungen von Schwefel, auf welche sich die regelmäßige Gewinnung des Schwefels gründet, sind aber nicht rein. Bei diesen Ablagerungen kommen, wie gewöhnlich, die Beimengungen in Betracht, und als solche sind für den Schwefel charakteristisch 1. Sulfate, d. h. schwefelsaure Salze, namentlich von Calcium und Strontium. Diese, gewöhnlich als Gips und Cölestin bezeichnet, sind meist kristallinisch; 2. Ton von verschiedener Färbung und andere amorphe Beimengungen, die das Ganze matt oder dunkel erscheinen lassen. Diese Beimengungen sind meistens so stark, daß getrennt werden muß.. Also handelt es sich um Verarbeitung dieser Erze auf Schwefel. Dabei kommt folgendes in Betracht:

Kleinere Ablagerungen gibt es bei uns in Schlesien, ferner bei Krakau in Österreich usw. Als große sind wesentlich diejenigen in Sizilien, Italien, Island, Nevada, Louisiana und Mexiko zu nennen. Alle Ablagerungen stehen im Zusammenhange mit vulkanischer Tätigkeit; sie bilden sich an manchen Orten noch heute und erklären sich aus folgenden zwei Vorgängen, die zugleich für die Gewinnung von Schwefel aus anderen Quellen wichtig sind, also die Vorbilder für industrielle Betriebe wurden.

Im Innern der Erde sind Schwefelmetalle sehr verbreitet, d. h. Verbindungen, welche Schwefel und ein oder zwei Metalle enthalten; darunter gibt es solche, die auf ein Atom Metall zwei Atome Schwefel enthalten, z. B. Zweifach-Schwefeleisen. Die letzteren zerfallen unter dem Einflusse der Hitze in der Weise, daß ein Atom Schwefel abgegeben wird:

$$FeS_2 = FeS + S.$$

Das Zweifach-Schwefeleisen heißt gewöhnlich Schwefelkies; es wird noch oft genannt werden, weil es die Muttersubstanz des Schwefels, auch im industriellen Betriebe ist.

Was zunächst diesen Vorgang in der Natur betrifft, so verdampft der durch die Hitze ausgetriebene Schwefel und verdichtet sich wieder in den kälteren Erdschichten, die über dem Schwefelkies liegen, sofern er nicht dampfförmig bis an die Oberfläche gelangt. Durch die Verdichtung entstehen Ablagerungen, deren Größe und Beschaffenheit von der Zeit und den Umständen abhängig ist. Das zurückbleibende Einfach-Schwefeleisen ist porös wie ein Schwamm, saugt Wasser ein und wird dadurch verändert, wieder unter dem Einflusse der Wärme, so daß schließlich der ganze Schwefelgehalt des Rohstoffs frei wird; der zweite Vorgang ist:

$$\underset{\text{Einfach-Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydul}}{FeO} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

Das findet in den als „Solfataren“ und „Fumarolen“ bezeichneten Ausströmungen statt, welche nach Messungen von R. Bunsen auf Island, beispielsweise bei Krisuvic in 24 Stunden 223 Kilogramm Schwefelwasserstoff entsprechend 200 Kilogramm Schwefel, geben.

Aus dem Schwefelwasserstoff wird durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft von neuem Schwefel abgeschieden, und zwar auf zweierlei Art, je nachdem wenig oder viel Sauerstoff zur Einwirkung kommt. Wirkt auf den Schwefelwasserstoff wenig Sauerstoff ein, so kann gleich der Erfolg eintreten, daß sich Wasser bildet und Schwefel frei wird; bei Einwirkung von viel Sauerstoff (1) ist der Verlauf ein anderer (2a und 2b).

$$1)\quad \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

$$2a)\quad \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

$$2b)\quad \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2\,H_2S} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Schwefel.}}{3\,S}$$

So haben sich Schwefellager gebildet, so bilden sie sich noch heute. Dieselben Vorgänge kommen, wie wir später sehen werden, auch in anderem Zusammenhange vor.

Von den genannten Lagern haben für Europa wesentlich die von Italien und Sizilien Bedeutung. Ist schon auf dem Kontinent das Vorkommen bei Rom, bei Volterra usw. bedeutend, so ist Sizilien gewissermaßen das Vaterland des Schwefels. Dort geht die Ablagerung durch die ganze geographische Breite der Insel, umfaßt drei Längengrade und hat eine Mächtigkeit von 3 bis 30 Meter, oft erst 150 Meter tief anfangend. Die Beschaffenheit der Schwefelerze ist natürlich ungleich. Man findet nicht weit von der Stadt Girgenti, in den „comitine solfare“, kristallinische, große Stücke, die bis 90% Schwefel haben, verarbeitet aber auch solche, die viel geringer sind und zwar schon viele mit 20—25% Schwefel. Ihren vulkanischen Ursprung beweist der hoch über die Insel emporragende, noch heute tätige, man kann sagen gewalttätige, ganze Städte, wie Messina, bedrohende Ätna.

Die Darstellung des reinen, überhaupt des brauchbaren Schwefels knüpft zwar zunächst, aber nicht ausschließlich, an die bezeichneten Vorkommen, also in Europa an das sizilianische, an. Daß andere Darstellungsarten daneben bestehen können, wird begreiflich, wenn man erfährt, daß es an den Orten des natürlichen Vorkommens so gut wie gar kein Brennmaterial gibt. Dieser Mangel gestattet natürlich nur unvollkommenen Betrieb, und das trifft auf Sizilien so vollständig zu, daß man alle Zeichnungen und Bilder, auf denen die Sache anders

dargestellt wird, als unrichtig anzusehen hat. Daß in Sizilien ein großer Betrieb, und zwar ein Schmelzbetrieb, überhaupt möglich ist ohne Brennmaterial, erklärt sich dadurch, daß schwefelreiche Gesteine selbst brennen und die dadurch entstehende Wärme genügt, um andere Mengen von Schwefel auszuschmelzen, was bereits bei 114,5° stattfindet.

Die einfachste, in Sizilien zuerst eingeführte Einrichtung ist daher die eines Ofens, „Calcarone" genannt, der unseren Kohlenmeilern entspricht, aber unten eine geneigte Sohle und Vorrichtung zum Ablassen des geschmolzenen Schwefels hat. Der letztere wird in Formen von viereckiger Gestalt aufgenommen und erstarrt darin zu entsprechenden Blöcken.

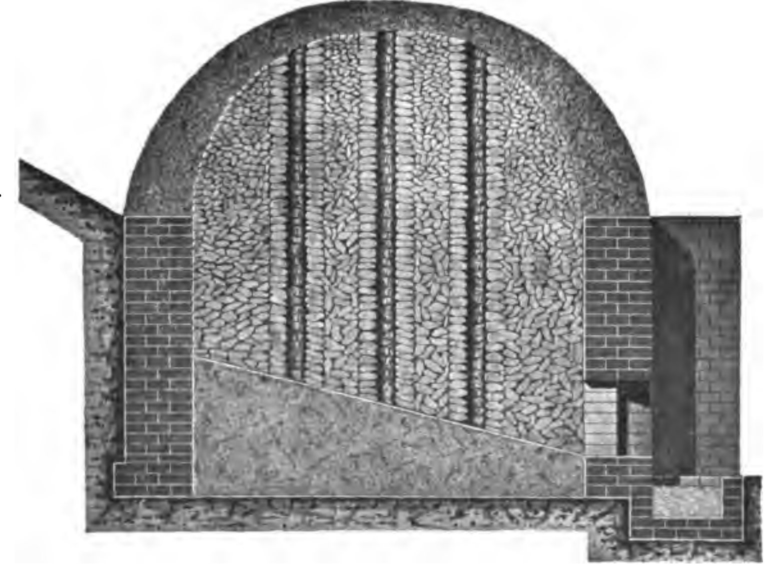


Fig. 6. Calcarone.

Die Figur 6 stellt einen solchen Ofen dar.

Natürlich geht bei diesem Betriebe Schwefeldioxyd, das Verbrennungsprodukt des Schwefels, ebenso reichlich in die Luft wie bei uns Kohlensäure, wenn man in Meilern Holz verkohlt. Schwefeldioxyd aber ist dem Baumwuchs sehr schädlich; von Brennholz ist daher in diesen Gegenden schon lange keine Rede mehr.

Außer den Bäumen werden auch die Saaten durch Schwefeldioxyd geschädigt, namentlich so lange sie grün und unreif sind. Dies hat schließlich zu einer Verbesserung geführt. Man hat den erwähnten Öfen zunächst nur den Betrieb gestattet, wenn die Saaten reif sind, und sie schließlich ganz verboten.

Infolgedessen sind jetzt Öfen, die nicht so viel Schwefeldioxyd in die Luft senden, sogenannte „Fornelli", die ich im Jahre 1891 zuerst dort sah, allgemein eingeführt.

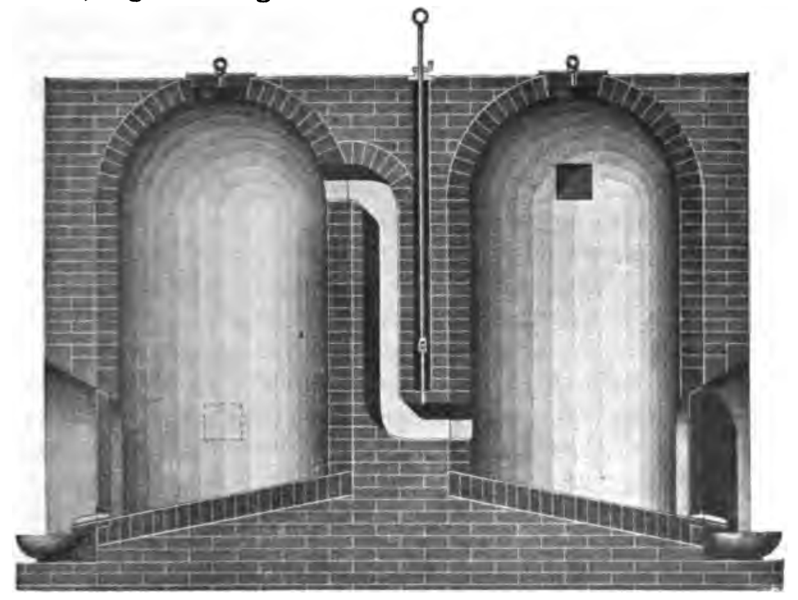




Fig. 7. Fornelli.

Sie werden wenigstens mit Kohlen angeheizt. Dann allerdings zündet man auch darin die Schwefelerze an.

Die Fornelli (Fig. 7) sind zusammengestellte Öfen, von denen jeder seine heißen Gase an den anderen abgibt. Infolgedessen spart man Wärme und verbreitet lange nicht so viel Schwefeldioxyd in die Luft, obwohl

auch hier das Erz als solches brennt. Z. B. hat man sechs Ofen, die alle durch Kanäle miteinander verbunden sind, so daß die Gase aus dem einen Ofen in den anderen ziehen können. Diese Kanäle können aber auch abgesperrt werden. Man betreibt vier Öfen gleichzeitig. Durch die Gase z. B. von Nr. 1 und 2 werden Nr. 3 und 4 stark vorgewärmt. Dann sperrt man Nr. 1 und 2 ab, um den Schwefel zu ziehen; Nr. 3 und 4 werden angezündet, nachdem man sie mit Nr. 5 und 6 verbunden hat. Wenn der Schwefel von Nr. 1 und 2 gezogen ist und diese neu beschickt sind, tritt die Reihenfolge 5, 6, 1, 2 ein usw., also kontinuierlicher Betrieb.

Die Form dieses ununterbrochenen Betriebes ist ganz verschieden von der bei Chlornatrium beschriebenen und dies ist immer verschieden, je nach den Umständen. Aber das Wesen ist dasselbe und die Vorzüge sind dieselben. Weil man nicht jedesmal unterbricht, wenn eine Charge abgeschmolzen ist, sondern weiter arbeitet, spart man bedeutend an Wärme. Das ist immer wesentlich. In diesem Falle kommt aber hinzu, daß die Art der Erzeugung von Wärme eine erhebliche Schädigung und Belästigung zur Folge hat. Es vermindert sich also durch den ununterbrochenen Betrieb auch der Übelstand.

Immerhin bleibt dieser Übelstand, d. h. die Schädigung der Vegetation, so groß, daß wir uns nicht dabei beruhigen könnten.

Die Insel Sizilien hat eine Bevölkerung, in der es 72 % Analphabeten, d. h. Leute gibt, die nicht lesen und schreiben können. Infolgedessen herrschen überhaupt Zustände, die wir für unleidlich erklären. Es ist dies also der erste Hinweis darauf, daß solche Betriebe eine Regelung verlangen, auf die ich in anderem Zusammenhange zurückkomme, um zu zeigen, wie sie bewirkt wird.

Das an solchen Öfen ausgeschmolzene Produkt ist natürlich ebenso verschieden wie die verwendeten Erze und niemals ganz rein, sondern Rohschwefel.

Er enthält 88—96 % Schwefel, daneben kohlige Produkte, welche durch die Erhitzung der Erze entstanden sind, und erdige Bestandteile, die von dem Gasstrom mitgerissen wurden. Diese Verunreinigungen sind oft durch die graue Farbe äußerlich erkennbar; aber auch, wenn der Rohschwefel gelb ist, meistens so, daß eine Raffination erforderlich wird.

Wir haben hier also den Fall, daß es unmöglich ist, in einem einzelnen Betriebe das für die meisten Zwecke erforderliche Ergebnis zu erreichen und sehen besonders deutlich, welche Umstände die weitere Reinigung macht. Sie erfordert nämlich Versendung des Rohprodukts und weitere Arbeit an Orten, wo Brennmaterial nicht so gespart wird. Die Verunreinigungen sind durch die Raffination zu ent-



fernen, was ohne Brennstoff und ohne bessere Apparate nicht zu bewirken ist.

Also schließt sich ein zweiter Betrieb an, der in beschränktem Umfange in den Hafenstädten von Sizilien, z. B. in Catania, besonders aber in Marseille stattfindet und überall da, wo sizilianischer Rohschwefel zur See hinkommt, einzurichten ist (jetzt z. B. in Harburg).

Die Raffination beruht auf Sublimation und Destillation. Man schmilzt den Schwefel z. B. in Kesseln von zylindrischer Form, so daß die Verunreinigungen, welche in der geschmolzenen Masse leicht zu Boden sinken, zurückbleiben, und führt den geschmolzenen Schwefel in Retorten, d. h. lange, im Feuer liegende Zylinder aus Gußeisen, ein. Diese stehen mit gemauerten Kammern in Verbindung, welche als Vorlage dienen.

Es hängt dann von der Temperatur ab, ob man Sublimat oder Destillat erhält. Das erstere führt im großen Verkehr den Namen „Schwefelblumen"; das zweite ist Block- oder Stangenschwefel.

Um nur Sublimat zu erhalten, darf man die Temperatur in der Kammer nicht 114° erreichen lassen, weil sonst der dort angesammelte Schwefel schmilzt. Man arbeitet also bei mäßiger Hitze, so daß nur Sublimation stattfindet, und verfährt langsam; in je 24 Stunden finden nur zwei Destillationen statt, bei deren jeder die Retorte mit etwa 150 kg beschickt wird. Die Schwefelblumen sind infolgedessen verhältnismäßig teuer; sie enthalten außerdem immer geringe Mengen von Verbrennungsprodukten, schweflige Säure und Schwefelsäure. Doch sind sie wegen ihrer feinen Form für gewisse Zwecke vorzuziehen; auch kann man durch Waschen mit Wasser die Säuren entfernen.

Viel größer ist der auf Stangenschwefel gerichtete Betrieb. Dabei arbeitet man mit demselben Apparat, aber rascher, so daß in 24 Stunden die Retorte sechsmal beschickt und die Temperatur erheblich über 114° gebracht wird; der sublimierte Schwefel schmilzt alsdann sofort und fließt nieder.

Dabei findet kein Einschluß von Verbrennungsprodukten statt, weil diese dampfförmig sind. Die geschmolzene Masse wird von Zeit zu Zeit abgelassen und in Formen gefüllt, in denen sie erstarrt. Beim Erkalten zieht sich die Masse stark zusammen, so daß die Blöcke sehr brüchig werden und man deshalb oft wieder in andere Formen umgießen muß.

Das Ganze wird durch die Figur 8 erklärt.

Der, wie gezeigt, wenig entwickelte Zustand der Rohschwefelgewinnung an den Orten des natürlichen Vorkommens läßt es begreiflich erscheinen, daß daneben andere Verfahren der Schwefelgewinnung, wenn auch nur in beschränktem Umfange, bestehen können.

Im Zusammenhange mit anderen Betrieben gewinnt man Schwefel erstens aus Schwefelmetallen, zweitens aus Nebenprodukten oder Rückständen von Leuchtgas, von Soda usw. Beispiele dafür sind folgende:

1. Aus Schwefelmetallen gewinnt man Schwefel nach früher angeführter Gleichung, wenn das zurückbleibende Produkt als solches Verwertung findet, also z. B. wenn das Einfachschwefeleisen für die Gewinnung von Eisenvitriol gebraucht wird. Solcher Rohschwefel hat dann wieder andere Verunreinigungen, wie der sizilianische. Schwefelmetalle enthalten meist Arsenverbindungen; infolgedessen enthält solcher Rohschwefel häufig Arsen, auch wohl Thalliumverbindungen usw.

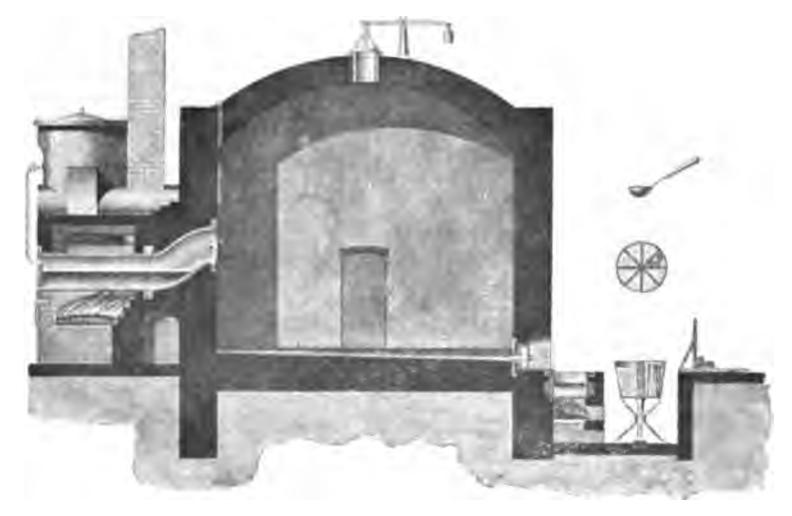


Fig. 8. Schwefelsublimation und Destillation.

2. Schwefel wird aus einem Nebenprodukt, welches bei der Reinigung des rohen Leuchtgases entsteht, erhalten. Die Steinkohlen, welche das Leuchtgas liefern, enthalten meistens etwas Schwefelkies. Dieser wird bei der trockenen Destillation so zersetzt, daß Schwefelverbindungen das rohe Leuchtgas stark verunreinigen und daraus entfernt werden müssen. In der sogenannten Reinigungsmasse der Gasfabriken, die wesentlich aus Eisenoxyd besteht, sammelt sich deshalb der Schwefel bis zu 40 % an. Diesen kann man mittelst Schwefelkohlenstoff lösen und erhält freilich zuerst ein schwarzes Produkt, weil die Masse viel teerige Stoffe enthält, die ebenfalls in Lösung gehen.

Das Extraktionsverfahren mit Schwefelkohlenstoff findet im Ganzen selten Anwendung, weil es umständliche Apparatur verlangt. Andererseits haben aber diese Apparate ihr Interesse, zunächst, weil sie das

Austreten von Dämpfen, welche explosive Gemenge mit der Luft bilden und die Gesundheit der Arbeiter schädigen, verhindern.

Dazu braucht man ein System zusammenhängender Apparate, und zwar hat man gewöhnlich vier, von denen immer drei im Betriebe der Extraktion sind, während einer, bald Nr. 1, Nr. 2 usw., von dem völlig extrahierten Rohstoff befreit und von neuem beschickt wird.

Alle vier sind gleichmäßig hergerichtet, mit Siebeinsätzen versehen, auf welchen die Masse lagert, und durch Rohrleitungen verbunden, so daß der Schwefelkohlenstoff langsam durch die Apparate gedrückt wird und als gesättigte Lösung den letzten verläßt. Das Verfahren zeigt folgenden Verlauf: Man beginnt z. B. mit den Apparaten Nr. 2, 3 und 4. Der Schwefelkohlenstoff tritt aus einem höher stehenden Behälter in den Apparat Nr. 2 (von rechts gerechnet) und zwar von unten ein. Man läßt so viel zufließen, daß Nr. 2, 3 und 4, in denen sich das Extraktionsgut befindet, nacheinander gefüllt werden. In Nr. 4 steht dann gesättigte Lösung.

Diese gesättigte Lösung saugt man mit der Luftpumpe durch das mittlere horizontale Rohr ab in einen Sammelbehälter. Der flüssige Inhalt von Nr. 3 und 2 rückt nach, so daß in Nr. 2 nur eine feste völlig von Schwefel befreite Masse bleibt.

Dieses Hauptergebnis, Herstellung gesättigter Lösung und völlige Auslaugung der Masse in einem der Zylinder, wird bei ganz geschlossenem Apparat erzielt. Dann folgt Umstellung und Neubeschickung usw., während kein Schwefelkohlenstoff zirkuliert und einzelne Teile des Apparats geöffnet werden.

Demgemäß entfernt man den Inhalt von Nr. 2 und beschickt dieses Gefäß von neuem mit der zu extrahierenden Masse. Währenddessen führt man den Schwefelkohlenstoff auf Nr. 3, hat dann also eine neue Reihenfolge, und zwar Nr. 3, 4 und 1. Wenn Nr. 3 fertig geworden ist, wird die Reihenfolge 4, 1, 2 und endlich 1, 2 und 3. Jedesmal wird die Arbeit mit Schwefelkohlenstoff erst nach völligem Verschluß des Apparats wieder aufgenommen.

Daß der ganze Apparat aus mehreren, unter sich gleichen Gefäßen besteht, welche in bestimmter Reihenfolge immer wieder entleert und neu beschickt werden, hat seinen besonderen Wert, nicht nur in diesem Falle, sondern auch in allen ähnlichen. Dadurch wird bewirkt, daß das frische Lösungsmittel stets auf Masse kommt, die schon stark ausgelaugt ist, also schwer abgibt, während andererseits die Lösung, welche schon viel aufgenommen hat, auf frische Masse geführt wird, d. h. auf solche, die leicht abgibt und eine vollständige Sättigung bald bewirkt.

Um dies stets gleichmäßig und mit Sicherheit zu erzielen, scheut man sich nicht, dem Apparat eine ziemlich verwickelte Form zu geben. Kurz, man hat in dem Ganzen die Lösung der Aufgabe, in rationeller Weise fortlaufend und gleichmäßig auszulaugen, vor sich. Diese Aufgabe könnte durch einen einzelnen Apparat, der durch Auswaschen verschieden starke Lösungen liefert, nicht erfüllt werden.

Das Wesentliche des Apparats ergibt sich aus der Figur 9.

Die gesättigte Lösung geht dann in einen Destillierapparat und liefert einen 90 prozentigen Rohschwefel, während der Schwefelkohlenstoff faßt vollständig wiedergewonnen wird. Der Rohschwefel ist durch Sublimation oder Destillation zu reinigen.

So gewinnt man Schwefel in hochstehenden Gewerbebetrieben, indem von Hause aus mit Dampf und Heizung, kurz mit richtigen Mitteln gearbeitet wird. Der Rohstoff, die Gasreinigungsmasse, ist nicht

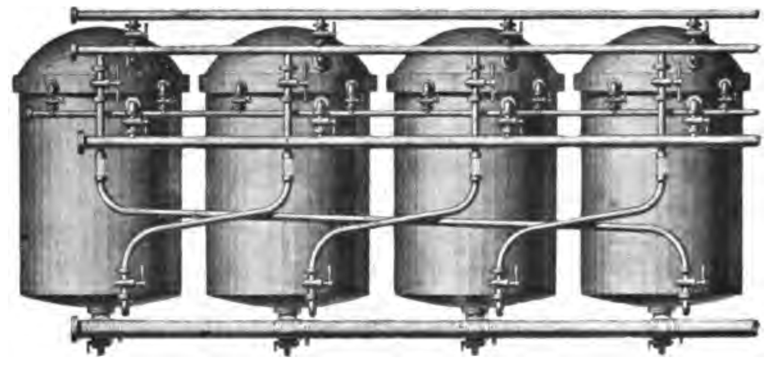


Fig. 9. Schwefelextraktion.

schwefelreicher als viele sizilianische Erze und die letzteren würden natürlich in dieser Weise viel besser ausgebeutet werden. Das ist aber vorläufig in Sizilien nicht zu bewirken.

Dazu kommt schließlich noch die Regeneration von Schwefel aus Soda- und Potascherückständen, auf der Reaktion von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd beruhend, die bereits erwähnt wurde (das Nähere findet sich bei Soda).

Hiernach wird bei uns zum Teil durch rationelle Ausnutzung kleinerer Quellen ersetzt, was in Sizilien und an anderen Orten massenhaft geboten, aber in höchst unvollkommener Weise ausgebeutet wird.

Anwendung des Schwefels. Große Mengen von Schwefel werden zur Herstellung von Zündwaren gebraucht. Die Zündhölzer werden entweder geschwefelt oder paraffiniert, damit die kurze Flamme des Zündkopfes auf das Holz übertragen wird. Wenn auch bei uns das

Paraffinieren sehr gebräuchlich ist, findet man in Frankreich, Italien usw. viel geschwefelte Hölzer; auch macht man sie bei uns für den Export.

Ferner benötigt man Schwefel für Schießpulver und Feuerwerkskörper. Bei dieser Art der Verwendung braucht man Schwefel in sehr feinem Zustande; doch sind Schwefelblumen nicht zu verwenden, weil die angegebenen Verunreinigungen große Übelstände hervorrufen können. Unbedeutende Mengen von Schwefelsäure genügen, um Gemische, die chlorsaures Kali enthalten, zur Selbstentzündung zu bringen, und auch in Gemischen, die Kaliumnitrat (Salpeter) enthalten, sind sie gefährlich. Es dient also Stangenschwefel, und zwar in einer Weise pulverisiert, auf die bei Schießpulver näher einzugehen ist. Man bläst das Feinste von den Pulverisierapparaten zum Gebrauch durch Aspiratoren ab, während das Gröbere immer wieder in die Mühle zurückfällt.

Landwirtschaftlichen Zwecken dienen vorzugsweise die Schwefelblumen, nämlich zum Einpudern der Weinstöcke, um der Traubenkrankheit vorzubeugen. Hierfür sind gerade Schwefelblumen wegen ihrer Feinheit geeignet. Denn der feine Schwefelstaub oxydiert sich an der Luft zu schwefliger Säure, und diese vernichtet jeden schädlichen Pilz, während das im ganzen sehr empfindliche Gewächs nicht beeinflußt, namentlich dem Wein dadurch kein Beigeschmack erteilt wird.

Weiter dient der Schwefel zur Herstellung von schwefelhaltigen Verbindungen, z. B. für Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Schwefelphosphor, Schwefelzinn (Musivgold), Schwefelquecksilber (Zinnober). Dabei ist auch Schwefeldioxyd zu nennen, obwohl wir dieses hauptsächlich aus Schwefelmetallen machen. Wo aber die letzteren nicht anzuwenden sind, wie z. B. in Sulfitzellulosefabriken, benutzen auch wir den Schwefel und verbrennen ihn in passend hergerichteten, zugedeckten Pfannen.

Schwefel dient ferner zum Vulkanisieren des natürlichen, braunen Kautschuks neben Chlorschwefel, wodurch die Klebrigkeit in der Wärme und das Sprödewerden gemäßigt werden.

Die Einfuhr von Schwefel nach Deutschland nimmt stetig zu; sie betrug im Jahre 1907: 44,670 Tonnen im Werte von 4,9 Millionen Mark.

An das Element Schwefel schließen sich nun viele Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff an; von diesen sind für die chemische Großindustrie vier von besonderer Wichtigkeit, nämlich Schwefeldioxyd, SO_2 und schweflige Säure, H_2SO_3 Schwefeltrioxyd, SO_3 und Schwefelsäure, H_2SO_4.

Wir besprechen zuerst Schwefeldioxyd, und zwar zusammen mit schwefliger Säure, dem daraus durch Aufnahme von Wasser entstehenden

Hydrat. Die wesentlichen Eigenschaften sind folgende: Das Schwefeldioxyd entsteht bei der gewöhnlichen Verbrennung von Schwefel an der Luft, enthält gleiche Gewichtsmengen von Schwefel und Sauerstoff, da das Atom des Schwefels doppelt so schwer ist wie das des Sauerstoffes, und ist bei mittlerer Temperatur ein Gas von stechendem Geruch mit dem spezifischen Gewicht 2,21, wenn man das Gewicht der Luft = 1 setzt. Das Schwefeldioxyd wirkt auf Pflanzen und niedere Organismen zerstörend ein; es ist nicht zu atmen und bleicht viele Farbstoffe.

Durch Druck oder Kälte wird das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 8° siedet. Die Verflüssigung des Schwefeldioxyds ist leicht zu bewirken; 3 Atmosphären Überdruck oder eine Temperatur von — 15° genügen dazu.

Die Löslichkeit des Schwefeldioxyds im Wasser ist groß. Bei mittlerer Temperatur kann ein Teil Wasser etwa 40 Teile des Gases aufnehmen. Dieser Vorgang ist aber sehr abhängig von den Verhältnissen, was wiederum eine allgemeine Bedeutung hat. Erstens erfolgt die Lösung um so langsamer, je unvollkommener die Berührung ist. Läßt man z. B. in einer Röhre das Gas und die Flüssigkeit zusammen treten, ohne besonders zu bewegen, so ist der Vorgang ein äußerst langsamer.

Ferner sind dabei die Temperatur und die Reinheit des Gases nicht gleichgültig. Die Löslichkeit ist sogar in auffälliger Weise abhängig von der Temperatur:

bei	0°	löst	1	Teil	Wasser	79,7	Raumteile Schwefeldioxyd,
„	20°	„	1	„	„	39,37	„ „
„	40°	„	1	„	„	18,7	„ „

Man bedarf also erstens sehr erheblicher Mengen von Gas, um bei niederer Temperatur eine gewisse Menge Wasser zu sättigen; es gehört ferner dazu eine sehr innige Berührung, und drittens wird das Gas durch jede Temperaturerhöhung zum Teil aus der gesättigten Lösung wieder ausgeschieden; dem entspricht eine Zunahme des Drucks, die sich sehr bemerklich machen kann. Also ist der Gehalt einer Lösung von Schwefeldioxyd von den Umständen abhängig. Man bestimmt ihn leicht, weil das spezifische Gewicht mit der Zunahme von Schwefeldioxyd fast regelmäßig steigt. Bei 15° C entsprechen folgende

Prozente	dem spezifischen Gewichte:
1	1,0056
5	1,0275
10	1,0520 usw.



Die Lösung hat, wie das Gas, die Eigenschaft, zu bleichen, sowie auch den Geruch; sie enthält schweflige Säure H_2SO_3. Bei dem Einflusse auf die Pflanzenfarben sind gewisse Unterschiede zu bemerken: Rot und Blau wird gebleicht, Gelb aber nicht. Auch liegt nicht immer Zerstörung vor, sondern zuweilen Bildung einer farblosen Verbindung, so daß durch stärkere Säure die Farbe wiederhergestellt wird. Im allgemeinen ist die bleichende Wirkung eine schonende, wenn man sie mit derjenigen des Chlors vergleicht; auch ist sie verschieden, je nach dem zu bleichenden Stoff.

Vorkommen. Das Schwefeldioxyd kommt bei vulkanischer Tätigkeit häufig vor; doch hat dies, abgesehen von der Bildung von Schwefel, keine Bedeutung.

Bei manchen Hüttenprozessen tritt es als Nebenprodukt auf; z. B. bei der Darstellung von Blei, die im wesentlichen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Bleisulfat}}{PbSO_4} = \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Blei}}{Pb_2}$$

verläuft. Auch bei der Darstellung von Nickel entsteht viel Schwefeldioxyd, denn man röstet das Nickelerz mit Gips und gewinnt zunächst Schwefelnickel, welches zu glühen ist, sodaß Schwefeldioxyd entweicht. Beide Vorgänge sind aber nur Belege für das, was in der Einleitung gesagt wurde: Nicht jedes Vorkommen ist technisch benutzbar.

Die bei diesen Prozessen entweichenden Gase enthalten so viel Bestandteile der Atmosphäre, daß Schwefeldioxyd nicht in lohnender Weise daraus zu entnehmen ist. Man findet daher bei diesen Hütten oft große Anlagen, die nur den Zweck haben, Schwefeldioxyd zu absorbieren und unschädlich zu machen. Denn wir sind nicht so duldsam wie die Sizilianer, wenn es sich um die Einwirkung solcher Gase auf die Umgebung handelt.

Für die eigentliche Darstellung von Schwefeldioxyd werden also andere Rohstoffe benutzt, und zwar erstens der Schwefel selbst, zweitens Schwefelmetalle, die besonders reich an Schwefel sind, und schließlich Nebenproduckte anderer Betriebe, von denen dasselbe gilt, d. h. welche viel Schwefel enthalten. Man kann also den Rohstoff wählen und muß natürlich die Apparate dem Gewählten anpassen.

In Amerika macht man — unter Benutzung des reichen Vorkommens in Louisiana — Dioxyd meistens aus Schwefel. Dies ist die einfachste Einrichtung und liefert das reinste Produkt.

Während der eigentliche Ofen aus Backsteinen gemauert ist, bildet den Herd in demselben beispielsweise eine starke eiserne Platte, etwa 80 cm über der Feuerung, durch eiserne Schienen in drei Abteilungen geteilt, welche mit Schwefel beschickt werden. In der ebenfalls eisernen

Vorderwand sind dementsprechend drei niedrige Schiebetüren angebracht, durch welche die Luft zur Verbrennung nach Bedürfnis zugelassen wird.

Nachdem jede der Abteilungen mit etwa 50 kg Schwefel beschickt ist, wird dieser angezündet, nachdem man ihn durch Wärme von unten geschmolzen hat. Die Luft wird dann mäßig zugelassen, so daß Schwefel zwar brennt, aber nicht als solcher sublimiert. Die niedere Temperatur und die Einfachheit der ganzen Einrichtung gestatten es, die Entwicklung von Dämpfen der Salpetersäure in demselben Ofen vorzunehmen, mit Rücksicht auf die weitere Verarbeitung von Dioxyd auf Schwefelsäure, worauf bei dieser zurückzukommen ist.

Nach Versuchen von Professor G. Oddo in Pavia soll es auch möglich sein, den in den Schwefelerzen von Sizilien und Italien überhaupt vorhandenen Schwefel ohne vorgängiges Ausschmelzen des Schwefels quantitativ in Dioxyd überzuführen und zur Darstellung von Schwefelsäure zu benutzen. Gewisse Schwierigkeiten bereitet hierbei im wesentlichen nur die ungleichmäßige Beschaffenheit der Rohstoffe. G. Oddo hat deshalb vorgeschlagen, zunächst die schwefelärmeren Erze mit anderen Erzen, die viel freien Schwefel enthalten, in passendem Verhältnis zu mischen, das Gemisch durch Erhitzen auf 114—118°, den Schmelzpunkt des Schwefels, plastisch zu machen und schließlich zu brikettieren. Mit den auf solche Weise hergestellten Briketts mit gleichmäßigem Gehalt an nutzbarem Schwefel werden die Öfen für Dioxyd und Schwefelsäure beschickt [1]).

In Europa findet man es bisher nicht lohnend, sizilianischen Schwefel in dieser Weise zu verarbeiten, weil die Schwefelmetalle viel billiger sind und Nebenprodukte dazu ergeben. Schwefelmetalle aber verarbeiten sich weniger einfach, weil neben dem Dioxyd große Mengen von Metalloxyden entstehen.

Dieses Verhältnis wird klargestellt durch die folgenden Gleichungen:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2.$$

Schwefeleisen Sauerstoff Eisenoxyd Schwefeldioxyd

$$ZnS + 3\,O = ZnO + SO_2$$

Schwefelzink Sauerstoff Zinkoxyd Schwefeldioxyd.

Bezüglich des Zinkoxyds ist hinzuzufügen, daß dieses für metallisches Zink im großen Umfange gebraucht wird, so daß Schwefeldioxyd in entsprechendem Verhältnis als Nebenprodukt entsteht.

[1]) Vgl. Gazzetta Chimica Italiana, Jahrgang 38 Teil I und Jahrgang 40 Teil I, Giuseppe Oddo: Impiego del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico; auch The Mining Journal April 30 and May 7, 1910 G. Oddo: Employment of Rock Sulphur for Manufacture of Sulphuric Acid.



Außerdem liefert die Verbrennung der schon erwähnten Gasreinigungsmasse erhebliche Mengen von Schwefeldioxyd, welche die Verarbeitung lohnen. Aber der Schwefelkies tritt nun als die eigentliche Quelle für den Schwefel aller von diesem Element abgeleiteten Säuren hervor und ist etwas näher zu kennzeichnen.

Dabei kommt in Betracht: erstens der Gehalt der Kiese an Schwefel, zweitens die Menge und die Art der Nebenstoffe, drittens die äußere Beschaffenheit. Reiner kristallisierter Schwefelkies, welcher der Formel FeS_2 entspricht, enthält 53,3% Schwefel. Diesem Gehalte kommen die großen Ablagerungen mitunter nahe, so daß man sie mit 50 % Schwefel in Rechnung stellen kann. Es sind aber noch Kiese mit 40 % vollkommen brauchbar, und ist also zunächst dieser Gehalt besonders festzustellen.

Die Nebenstoffe können einerseits besondere Reinigung der schwefelhaltigen Produkte nötig machen, andererseits den Wert der entstehenden Rückstände erhöhen. Zunächst ist Arsen ein fast regelmäßiger Begleiter des Schwefeleisens, und man findet daher Arsenverbindungen in allen dieser Quelle entstammenden Produkten, wenn nicht eine besondere Reinigung eingetreten ist. Andererseits ist Kupferkies, Cu_2S, Fe_2S_3, zuweilen ein derartiger Begleiter des Eisenkieses, daß man Kupfer zwar nicht unmittelbar daraus mit Vorteil gewinnen kann, wohl aber nach dem Rösten und Brennen. Daher werden die Abbrände brauchbar, und dies hat den alten Lagern kupferhaltiger Kiese, welche schon von den Römern benutzt wurden, neue Bedeutung gegeben. Spanien und Portugal besitzen solche Lager. Die Rio-Tinto- und andere Gesellschaften beuten sie seit 1875 aus mit dem Erfolge, daß diese Erze in der Schwefelsäureindustrie der Welt eine Hauptrolle spielen.

Was endlich die äußere Beschaffenheit betrifft, so unterscheidet man Stückkies, d. h. Kies in groben Stücken, und Feinkies, d. h. zerbröckelnde Massen, die neben dem Schwefelmetall gewöhnlich viel fremde Stoffe enthalten.

Als Vorkommen von brauchbaren Kiesen im Sinne dieser Angaben sind folgende zu nennen: Deutschland hat ausgedehnte und leicht zugängliche Lager in den Rheinlanden, Westfalen, Sachsen und am Harz. Frankreich und Belgien, England und Österreich haben ihre eigenen, stark benutzten Lager. Außerdem benutzen diese Staaten spanische Kiese, weil, wie erwähnt, der Kupfergehalt derselben den weiten Transport bezahlt macht. Z. B. förderte Deutschland im Jahre 1908 200 000 Tonnen Kiese. Der Verbrauch ist aber so groß, daß noch etwa die vierfache Menge vom Auslande bezogen werden muß, z. B. 742 526 Tonnen im Jahre 1907 aus Spanien und Portugal. Man erkennt also,



daß die in den spanischen und portugiesischen Erzen enthaltenen Nebenstoffe großen Einfluß haben auf den Wert und die Benutzung.

Die zur Herstellung von Schwefeldioxyd aus diesen Rohstoffen dienenden Apparate heißen Brenner oder Öfen; sie sind sehr mannigfaltig. Einzelne Beispiele mögen die Art des Vorganges klarmachen.

Sehr verbreitet und gebräuchlich sind Röstöfen für Stückkies (Fig. 10 u. 11). Der Schwefelkies wird in groben Stücken, wie sie durch Brechwerke erhalten werden, in die gemauerten Kammern gebracht, nachdem man diese so heiß gemacht hat, daß der Kies erglüht und verbrennt.

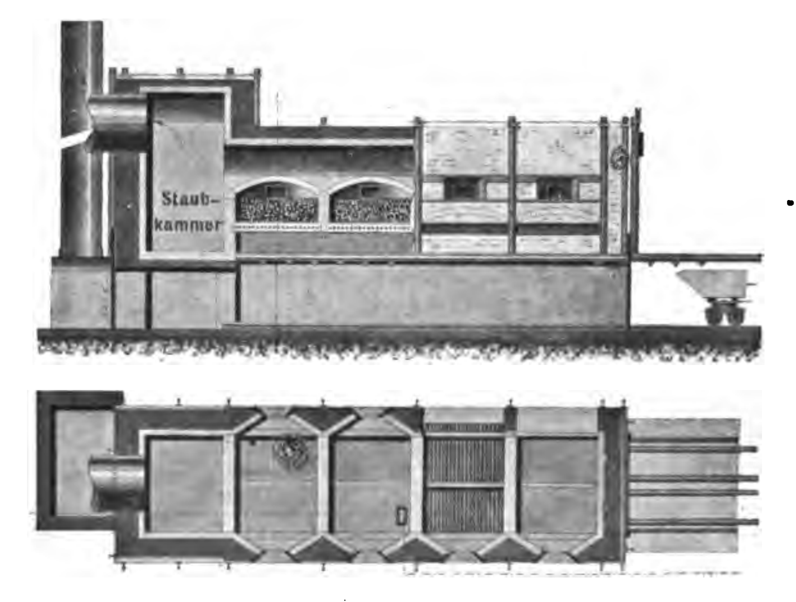
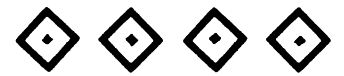


Fig. 10 und 11. Kiesbrenner.

Durch die Verbrennung entsteht aber nicht nur Schwefeldioxyd, wie bei der Benutzung von Schwefel, sondern sogenannte Abbrände (nach Maßgabe der Gleichung), die hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen: harte Massen. Es entsteht also die Frage, wie man diese Massen von Zeit zu Zeit entfernt, ohne den ganzen Raum zu sehr abzukühlen. Dieser einmal angeheizte Raum soll so heiß bleiben, daß sich jede neue Beschickung sofort entzündet und wieder Schwefeldioxyd liefert; es soll kontinuierlicher Betrieb sein. Mit Rücksicht darauf besteht der Boden des Röstofens aus starken, drehbaren Eisenstäben, welche viereckigen Querschnitt haben.

Dadurch wird es leicht, die in hoher Schicht aufgehäuften Massen, welche durch das Abrösten sehr brüchig geworden sind, in einen

unteren Raum zu entfernen und nachher gleich wieder neuen Kies aufzubringen. Die Veränderung, die durch die Drehung bewirkt wird, genügt, um die zerbröckelnden Abbrände nach untenhin durchfallen zu machen. Wenn die Stäbe diese Stellung haben:



so kann man das grobe Erz ohne viel Verlust aufschichten. Nach dem Abrösten gibt man den Stäben durch Drehung die Stellung:



dann fällt die brüchig gewordene Rückstandsmasse völlig durch, ohne daß der ganze Apparat geöffnet wird. Der Zweck ist also durch diese besondere Einrichtung erreicht. Der ganze, große, gewölbte Raum bleibt so heiß, daß bei kontinuierlichem Betriebe jede neue Charge sofort anfängt zu brennen.

Die Luft tritt unter die Roststäbe ein und kann durch den schmiedeeisernen Schieber so reguliert werden, daß die Verbrennung nur noch eben unterhalten wird, oder lebhaften Verlauf nimmt. Je größer die Anzahl der nebeneinander befindlichen Öfen ist, desto regelmäßiger wird der Gasstrom, der sich aus denselben entwickelt, und dies ist wünschenswert. Das ganze paßt aber nur für grobe, feste Stücke.

Ebenso verbreitet sind die anders eingerichteten Plattenöfen für Feinkies, Gasmasse usw. Das feine, leicht zusammenbackende Material wird durch häufige Veränderung der Oberfläche vollständig abgebrannt; Dies bringt man dadurch zustande, daß man es von einer Platte zur anderen schiebt. Die Platten stoßen abwechselnd an die rechte und linke Wand des Ofens ohne Zwischenraum an, während sie von der anderen einen erheblichen Abstand einhalten, vgl. Fig. 12. Das Überschieben bewirkt man mit Schaufeln. Natürlich macht das viel Arbeit. Auch kommen bei jedesmaliger Öffnung der Türen, die etwa alle vier Stunden vorzunehmen ist, leicht Unregelmäßigkeiten in der Strömung der Gase vor. Dies hat zu mechanisch wirkenden Einrichtungen für diesen Betrieb geführt.

Ein Beispiel solcher Einrichtungen ist der Herreshoff'sche, meist rund gebaute Ofen. In diesem wird die Hauptbewegung von Platte zu Platte durch drehbare Arme, die mit starken Vorsprüngen besetzt sind, ebenso von Zeit zu Zeit bewirkt und bleibt nur selten von den Türen aus nachzuhelfen.

Wieder in etwas anderer Weise wird Zinkblende in dem beständig

heiß erhaltenen Ofen von Platte zu Platte übergeschoben. Sie braucht etwa $2^1/_2$ Tage, bis sie vollständig abgeröstet ist, wie denn überhaupt mit gewissen Perioden im Betriebe zu rechnen ist.

Die Benutzung der Schwefelmetalle hat somit in diesem Zusammenhange eine große Zahl geeigneter, unter sich verschiedener Röstöfen entstehen lassen. Alle sind kontinuierlich im Betriebe. Ebenso verlangen die festen Massen, die beim Abrösten zurückbleiben, be-

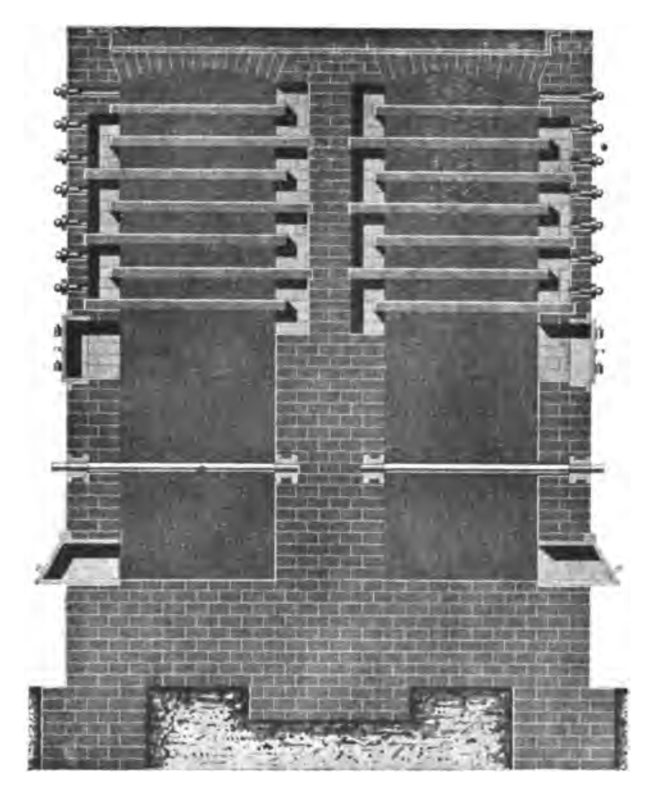


Fig. 12. Plattenofen für Feinkies.

sondere Rücksicht. Bei der Zinkblende machen sie, wie erwähnt, das wertvollste Produkt aus. Beim Schwefelkies gelten sie als Rückstände, es sind die sogenannten Abbrände, deren Beschaffenheit nicht gleichgültig ist.

Der Hauptmasse nach bestehen sie, wie die Gleichung annimmt, aus Eisenoxyd. Sie enthalten aber immer noch Schwefel, häufig auch Kupfer oder Zink. Der Schwefelgehalt beträgt mindestens zwei, in der Regel mehr Prozente, und ist in der Form von Schwefeleisen,

welches sich der Zersetzung entzogen hat, vorhanden, aber ungleich. An einzelnen Stücken ist noch deutlich Schwefelkies mit seiner messinggelben Farbe zu erkennen; in anderen Fällen ist Einfach-Schwefeleisen entstanden, und dies gibt sich nach einiger Zeit durch Bildung gelber, löslicher Oxydationsprodukte zu erkennen.

Infolgedessen wurden die Berge von Rückständen, die sich bei den Fabriken anhäuften, die Quelle schwefelhaltiger Abflüsse, welche Übelstände hervorriefen und immer darauf hingedrängt haben, die Rückstände zu verarbeiten. Die Verarbeitung ist auch bei Abbränden, welche sich nicht in auffallender Weise verändern, angezeigt, da diese Rückstände 50—60 % Eisen enthalten, wie Eisenerze, die man in Hochöfen verarbeitet. Man kann aber aus den Abbränden kein brauchbares Eisen machen, solange sie mehrere Prozent Schwefel enthalten; erst dann, wenn der Gehalt durch weitere Verarbeitung gemindert ist.

Diese weitere Verarbeitung nun macht sich bezahlt, wenn die Abbrände andere wertvolle Nebenstoffe enthalten, und dies trifft zu bei den Rückständen spanischer Kiese. Deshalb haben diese Kiese den erwähnten Vorzug. Die Rückstände derselben enthalten außer Schwefel einige Prozent Kupfer und können einer weiteren Verarbeitung unterworfen werden, bei welcher Kupfersalz gewonnen und der Schwefelgehalt stark vermindert wird.

Das abgeröstete Erz wird von der chemischen Fabrik an die Kupferhütte geliefert mit einem Durchschnittsgehalt von 4,14 % Kupfer, 3,66 % Schwefel und 58,25 % Eisen als Oxyd. Es wird zunächst zermahlen, mit 15—20 % Chlornatrium vermischt und im offenen Ofen einer Röstung unterzogen. Die dabei entweichenden Gase werden in einem Turm mittelst Wasser verdichtet und so wird etwas Salzsäure gewonnen. Durch die Röstung geht das Kupfer in Kupferchlorid über, welches zum Teil durch Wasser, zum Teil durch die gewonnene Salzsäure ausgezogen wird. Daraus fällt man metallisches Kupfer durch Eisen. Nach neunmaligem Auslaugen enthalten die Rückstände nur noch 0,08—0,2 % Kupfer und 0,16—0,25 % Schwefel. Sie können dann im Eisenhochofen verhüttet werden. Die Gewinnung des Kupfers macht also die Verarbeitung der Rückstände, durch welche sie als Eisenoxyde benutzbar werden, bezahlt. Nachher ist der Schwefelgehalt so gering, daß sie ihrer natürlichen Bestimmung — als Rohstoffe für Eisen — zugeführt werden können. Damit ist die Schwefelkiesröstanlage entlastet und alles verwertet.

Etwas Ähnliches führt sich jetzt für diejenigen Rückstände ein, welche hauptsächlich Eisenoxyd, daneben aber etwas Zink und Schwefel

enthalten. Man glüht sie mit Eisennitrat und erhält dabei durch Oxydation lösliches Zinksulfat.

Die Beschaffenheit der Rückstände abgerösteter Schwefelmetalle ist also wesentlich.

Nunmehr ist näher zu zeigen, wie das in der erwähnten Weise erzeugte Schwefeldioxyd benutzt wird. Die große Masse der Schwefelkiese, das Element Schwefel und die Gasreinigungsmasse werden in der bezeichneten Weise auf Schwefeldioxyd verarbeitet, weil man aus dem letzteren Schwefelsäure macht. Das Abrösten der Zinkblende aber hat zunächst einen anderen Zweck. Wenn man dieses Mineral in großem Maßstabe röstet, um Zinkoxyd für die Herstellung von metallischem Zink zu gewinnen, so ist das Schwefeldioxyd dabei Nebenprodukt. Nachdem dieses Nebenprodukt lange Zeit hindurch große Übelstände hervorgerufen hatte, weil man es in die Luft entweichen ließ und die Vegetation dadurch in einer Weise schädigte, wie dies bei sizilianischem Schwefel hervorgehoben wurde, wird es nun verarbeitet, und zwar besonders auf flüssiges Schwefeldioxyd, welches einige Verwendung gefunden hat. Bei der Verflüssigung kommt in Betracht, daß das Gas mit Luft gemengt ist. Man kann also nicht gleich zum Ziele kommen durch Druck, sondern muß es erst von den Bestandteilen der Luft trennen. Diese Aufgabe, einem Gasstrom, der ein Gemenge ist, und zwar Gemenge von Gasen oder von Gasen und Dämpfen, einen einzelnen Bestandteil zu entziehen, und zwar vollständig zu entziehen, ist von allgemeiner Bedeutung. Ähnlich verhält es sich bei Schwefelsäure, wo entweder Schwefeltrioxyd oder Oxyde des Stickstoffs einem Gasstrom zu entziehen sind und es kehrt auch sonst häufig wieder. Der Zweck wird gewöhnlich erreicht, wenn man ein geeignetes Lösungsmittel für den zu entziehenden Bestandteil anwenden kann, also zunächst eine Lösung herstellt, in diesem Falle eine Lösung von Schwefeldioxyd, die natürlich das Gas unverändert wieder abgeben muß.

Bei Herstellung der Lösung aber kommt es, wie gezeigt wurde, sehr auf die Umstände an, d. h. man braucht geeignete Apparate. Selten kann man im Fabrikbetriebe, so wie es im Laboratorium geschieht, den Gasstrom in das Lösungsmittel einleiten, weil dabei zu leicht Störungen vorkommen; vielmehr führt man den Gasstrom, ohne daß er eine Absperrung erfährt, durch einen Raum, in welchem er mit dem Lösungsmittel in sehr innige Berührung gebracht wird. Zu diesem Zweck wird das Lösungsmittel in dem Raume verspritzt und verteilt.

Hier liegt der einfachste Fall vor. Das Lösungsmittel für Schwefel-



dioxyd ist Wasser, der Apparat ein Absorptionsturm, der mit Wasser berieselt wird und zur feineren Verteilung des Wassers im Innern mit porösen Stoffen ausgesetzt ist. Der Gasstrom geht ohne Absperrung durch den Turm, indem er unten eintritt und oben bei richtigem Betriebe vollständig von Schwefeldioxyd befreit austritt. Das Wasser bewegt sich dem entgegen und fließt unten bei richtigem Betriebe mit Schwefeldioxyd gesättigt ab.

Man führt demnach die beiden Stoffe, die aufeinander wirken sollen, in entgegengesetzter Richtung, so daß die Berührung eine durchgreifende wird. Darin tritt das Prinzip des Gegenstroms hervor, welches in vielen Apparaten der Technik zur Geltung kommt, auch schon beim Lösen fester Substanz, nämlich des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, zu erkennen war. Durch die Art der Einrichtung wird dafür gesorgt, daß frisches, die Lösung am besten bewirkendes Wasser

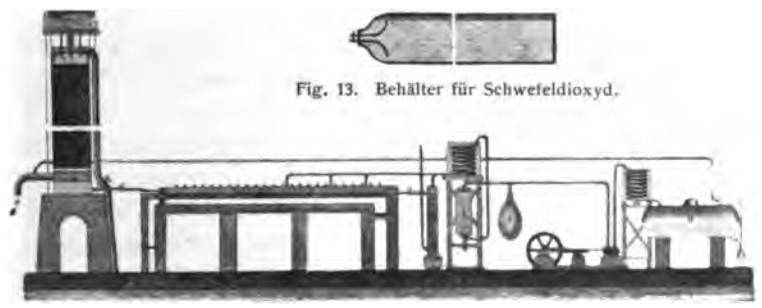


Fig. 13. Behälter für Schwefeldioxyd.

Fig. 14. Verflüssigung von Schwefeldioxyd.

dem Gasstrom dargeboten wird, welcher nur noch sehr wenig zu lösende Substanz enthält, während andererseits die beinahe gesättigte Lösung, welche schlecht wirkt, nur mit dem Gasstrom, der noch viel enthält, also leicht abgibt, in Berührung kommt.

Wenn nun die Anwendung des Wassers das Einfachste und Nächste ist, hat sie natürlich die Folge, daß das aus der Lösung ausgetriebene Gas mit Wasserdampf gemengt ist. Überhaupt ist die Gewinnung des Gases für irgendeinen Zweck, z. B. des Schwefeldioxyds für die Kompression, dadurch nicht abgeschlossen. Aber der Absorptionsapparat als solcher und das Prinzip des Gegenstroms ist zunächst zu beachten.

Die Lösung des Dioxyds ist um so konzentrierter, je richtiger das Verhältnis des Wassers in dem Apparat zu dem Gehalt des Gasstromes an Dioxyd geregelt ist. Diese Lösung tritt aus dem unteren Teil des Turmes in gedeckte Pfannen ein, welche so erhitzt werden, daß das

Dioxyd abkocht, natürlich nicht ohne Wasserdampf. Der Gasstrom ist also naß und so nicht zu verdichten.

Um dem Gasstrome das Wasser zu entziehen, wird man als Chemiker wohl zunächst zu Schwefelsäure, Chlorcalcium usw. seine Zuflucht nehmen wollen. Das sind ganz gute Mittel bei der Arbeit im Laboratorium und da, wo es nicht darauf ankommt, was aus der Schwefelsäure oder dem Chlorcalcium wird. In der Technik hat man aber in erster Linie einfachere Mittel anzuwenden und erst, wenn diese nicht ausreichen, diejenigen, welche zu regenerieren oder zu verarbeiten sind.

Das einfachste Mittel, einem Gasstrom Wasser zu entziehen, ist Abkühlung, durch welche das Gas nicht verändert wird. Demgemäß dienen hier Kühlschlangen, in denen die Hauptmenge des Wasserdampfes verdichtet wird; dann mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure beschickte Trockenkästen, welche den Rest des Wasserdampfes absorbieren. Dann erst kann das Dioxyd der Pumpe zugeführt und durch diese verflüssigt werden. Die abgekochte, nicht ganz von Dioxyd befreite Lösung geht in den Absorptionsturm zurück und ebenso der Überschuß des Gases, wie die Abbildung erkennen läßt.

Über die Gefäße, in denen die Verdichtung stattfindet und das flüssige Dioxyd versendet wird, bleibt noch folgendes zu bemerken. Während man bei dem Gebrauch in kleinerem Maßstabe und bei sachkundiger Behandlung kupferne Standgefäße hat, die bei der geringen Spannung des Dioxyds keine Gefahr bieten, ist für große Gefäße erstens das Kupfer zu teuer, und zweitens sind gewisse Rücksichten zu nehmen, wenn es sich um große Mengen verflüssigter Gase handelt, die irrespirabel sind und in den Verkehr kommen, also mit Bahnzügen versendet und den Arbeitern zur Benutzung übergeben werden.

In einem Gefäß mit flüssigem Schwefeldioxyd hat man normalerweise über der Flüssigkeit noch Gas. Zunächst übt beides zusammen einen Druck auf die Behälter aus, welcher von den letzteren eine gewisse Stärke verlangt. Der Druck des verflüssigten Schwefeldioxyds ist gering, wenn man ihn mit demjenigen der flüssigen Kohlensäure vergleicht; er beträgt selbst bei der höchsten Temperatur, welche durch unmittelbare Bestrahlung in der Sonne eintreten kann, also bei etwa 50°, nicht viel mehr als 6 Atmosphären. Immerhin muß der Behälter stark genug sein, um diesen Druck während beliebig langer Zeit zu ertragen. Auch muß man in allen solchen Fällen mit Ausnahmen rechnen, nämlich damit, daß durch besondere Umstände der Behälter dennoch platzt.

Deshalb ist das Material, welches am wenigsten Gefahr bietet, vorgeschrieben; es sind zugelassen: Behälter aus Schweißeisen, Flußeisen oder Stahl, aber nicht solche aus Gußeisen, denn dieses ist spröde und wird, wenn wirklich einmal ausnahmsweise der Behälter platzt, in kleine Stücke zersplittert, während die erstgenannten Eisensorten in weniger gefährlicher Art zerreißen. Diese Behälter werden von Zeit zu Zeit auf einen Probedruck, der höher ist als der zu erwartende, geprüft. Man ist sicher gegenüber dem Gasdruck, wenn sich bei dieser Probe weder eine Undichtigkeit noch eine bleibende Veränderung der Form zeigt. Das ist der eine Teil der Vorschriften, welche zuerst für den Verkehr auf den Eisenbahnen Deutschlands ausgearbeitet wurden [1]) und allmählich in die meisten Verkehrsordnungen, auch für Schiffe usw., übergegangen sind.

Für Schwefeldioxyd wird alle zwei Jahre ein Probedruck von 12 Atmosphären angewendet.

Außerdem ist noch eine zweite Bestimmung nötig.

Diese Flüssigkeiten dehnen sich als solche nicht unbedeutend aus durch die Wärme, und zwar jede in besonderem Maße. Es muß somit auch Sicherheit geschaffen werden, daß durch diese Ausdehnung kein Aufreißen stattfindet, was bei verhältnismäßig geringer Temperaturerhöhung eintreten kann.

In solchem Falle ist das Ausströmen großer Mengen eines irrespirablen Gases zu befürchten, und das hat schon seine Folgen gehabt. In einer Sulfitzellulosefabrik wurde ein Behälter mit Schwefeldioxyd undicht, und ein anwesender Besucher glaubte, sich vor dem ausströmenden Gase zu retten, indem er sich in einen Graben warf. Seine Annahme, das Gas werde nach oben ziehen, war aber nicht richtig. Er fand in der Tiefe seinen Tod, da Schwefeldioxyd, bedeutend schwerer als Luft, nach unten fließt (spezifisches Gewicht = 2,21).

Solche Ausströmungen sind nicht das einzig Mögliche; auch der Druck auf die Gefäßwände ist ein bedeutend größerer, wenn das Gefäß überladen ist, d. h. wenn es mehr enthält, als bei der betreffenden Temperatur in flüssigem Zustande darin Platz haben würde. In welchem Maße der Druck dadurch größer wird, daß z. B. ein Behälter, der bei jeder in Betracht kommenden Temperatur noch 8 kg Schwefeldioxyd fassen würde, tatsächlich 9 kg enthält, hängt von den Umständen ab.

[1]) Vgl. Ministerialblatt der Handels- und Gewerbeverwaltung 1905 S. 247 ff. und Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 4. Februar 1905, Reichsgesetzblatt 1905 S. 7, betr. die abgeänderten Bestimmungen der Ziffer 44 der Anlage B der Eisenbahnverkehrsordnung.

Wesentlich aber bleibt die Ausdehnung der Flüssigkeit; denn schon dadurch kommt ein gefährlicher Überdruck zustande.

Die Ausdehnung des flüssigen Schwefeldioxyds ergibt sich wie folgt: 1 kg flüssiges Schwefeldioxyd entspricht bei — 10° 0,685 Liter, dagegen bei + 38,6° 0,754 Liter. Das gibt einen ungefähren Anhalt, und daraus abgeleitet ist der zweite Teil der oben zitierten Vorschriften, nach welchen die Behälter für jedes Kilogramm Schwefeldioxyd 0,8 Liter Fassungsraum haben müssen. Dieser Raum ist so groß, daß auch bei der erwähnten hohen Temperatur alle Flüssigkeit darin reichlich Platz findet.

Gegen das Überladen kann man sich sichern durch gewisse Einrichtungen der Behälter, z. B. durch seitliche Röhren, welche die Füllung nur bis zu einem gewissen Grade gestatten. Ein so eingerichteter Behälter ist durch Figur 13 (S. 49) veranschaulicht. Bei dem großen Verkehr, der mit verflüssigten Gasen stattfindet, werden aber diese Behälter zu unhandlich. Es gibt ja auch ein viel einfacheres und deshalb in der Regel angewendetes Verfahren. Man stellt regelmäßig das richtige Verhältnis durch Wägen des leeren und des gefüllten Behälters fest, dessen Fassungsraum bekannt sein muß.

Eine gewisse Unsicherheit bleibt betreffs der Ventile. Sie sind nicht aus dem für den Behälter selbst vorgeschriebenen Stoff, sondern bald aus Messing, bald aus Bronze usw. angefertigt. Es fragt sich, ob sie auf die Dauer der Einwirkung der Gase nachgeben können, aber man hat noch nichts Allgemeines darüber vorschreiben können. Bei der Beförderung sind diese Ventile durch Kappen aus vorgeschriebenem Stoff geschützt; zu beachten sind sie bei längerer Lagerung. Die etwa stattfindende Einwirkung chemischer Art verrät sich dann durch die Färbung des Metalls.

Dies alles betrifft Schwefeldioxyd ohne Wasser. Zur Herstellung von schwefliger Säure, SO_3H_2, in Lösung kann nun natürlich so vorgegangen werden, wie in dem Zusammenhange des flüssigen Schwefeldioxyds bereits erörtert wurde. Außerdem ist aber zu berücksichtigen, daß bei manchen Anwendungen der gleich zu besprechenden Schwefelsäure das Dioxyd als feuchtes Gas entweicht, das zur Aufnahme in Wasser sehr geeignet ist. Dies findet z. B. bei der Herstellung von Sulfaten bekannter Metalle statt, also wenn man die schwefelsauren Salze von Kupfer, Quecksilber usw. herstellt.

Es folgen die Anwendung des Schwefeldioxyds und der schwefligen Säure.

Beide Verbindungen, sowie die Salze der schwefligen Säure, besonders das Calciumbisulfit, dienen im größten Umfange zum Bleichen,



d. h. zur Entfernung derjenigen Farbstoffe, welche gewissen, eigentlich weißen Stoffen in geringer Menge anhaften und sie unschön machen. Ein Beispiel dafür ist die Zellulose, welche den Hauptbestandteil des Holzes ausmacht. Sie ist im reinen Zustande weiß, aber im Holz durch Nebenstoffe mehr oder weniger gefärbt, und zwar mißfarbig.

Wäscht man die Holzfaser nur mit Wasser, so entsteht ein grober Holzstoff, der für feines, weißes Papier nicht geeignet ist, obwohl er für graues Packpapier schon lange benutzt wird. Wendet man aber die Salze der schwefligen Säure in geeigneter Weise an, so wird durch deren schonende Wirkung der gewünschte Erfolg herbeigeführt. Einerseits wird der Papierstoff gebleicht, indem Schwefeldioxyd aus den Salzen durch eine stärkere Säure entwickelt wird und die Farbstoffe in weiße Verbindungen überführt, andererseits wird die Zellulose dadurch nicht angegriffen, sondern bleibt für Papier brauchbar; sie heißt dann Sulfitzellulose. Außerdem bleicht man mit schwefliger Säure tierische Stoffe, z. B. Federn, Wolle, Seide, Schwämme usw. Die Wirkung ist dabei eine weniger eingreifende als die des Chlors; die zu bleichenden Stoffe werden geschont.

Andere Salze, die mit Schwefeldioxyd hergestellt werden, dienen für photographische Zwecke, besonders Natriumhyposulfit, $S_2O_3Na_2$, 5 H_2O, welches die Silberverbindungen löst.

Schwefeldioxyd dient ferner als Konservierungsmittel für Hopfen und zur Desinfektion, beides insofern, als die Erreger von Fäulnis und Verwesung getötet werden. Im größten Maßstabe wird es zur Herstellung der Schwefelsäure bereitet; es bildet also den Übergang zu

Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure.

Deren wesentliche Eigenschaften sind folgende. Das Schwefeltrioxyd, SO_3, ist in zwei Modifikationen bekannt, als flüssiges und festes. Von diesen beiden Formen, die ineinander übergehen, ist die feste die beständigere, mit der man gewöhnlich zu tun hat. Sie bildet weiße, glänzende Nadeln, die zäh und schwer zu zerschneiden sind.

Dieses β-Trioxyd schmilzt als solches nicht, sondern geht bei etwas über 50° in α-Trioxyd, welches zunächst flüssig bleibt, über.

Beide Arten von Trioxyd verhalten sich insofern gleich, als sie nur bei Ausschluß von Feuchtigkeit bestehen. Durch Anziehung von Wasser gehen sie allmählich in Schwefelsäure über; in Beziehung auf diese nennt man das Trioxyd auch Anhydrid.

Übrigens wird nicht gleich von jedem Molekül Schwefeltrioxyd je ein Molekül Wasser gebunden, sondern es entstehen mittlere

Verbindungen, der Formel: $xSO_3 + ySO_4H_2$ entsprechend z. B. $1\ SO_3 + 1\ SO_4H_2 = S_2O_7H_2$ — Pyroschwefelsäure, die als solche kristallisiert und bei $+ 35^0$ schmilzt.

Diese Verbindungen nennt man rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Sie sind halbfest oder auch ganz flüssig, je nachdem überwiegend Anhydrid oder Schwefelsäure vorhanden ist. Solange überhaupt Anhydrid darin vorhanden ist, verraten sie dessen starke Anziehung zum Wasser dadurch, daß sie rauchen, d. h. Nebel an der feuchten Luft bilden. Immerhin stehen ihre Eigenschaften in der Mitte zwischen Anhydrid und Säure.

Erst wenn das Verhältnis von Wasser zum Anhydrid 1 : 1 geworden ist, hat man die gewöhnliche Schwefelsäure mit folgenden Eigenschaften. Konzentrierte oder englische Schwefelsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit mit dem spezifischen Gewicht 1,84, welche bei 338^0 siedet. Durch starke Abkühlung, bei -22^0 wird sie fest und kristallinisch, schmilzt aber bei $-10{,}5^0$ wieder.

Durch Aufnahme von Wasser entsteht eine zweite Reihe von Gemengen: $SO_4H_2 + x\ H_2O$. Diesen Gemengen gegenüber ist das Individuum SO_4H_2 fast ebenso selten wie Schwefeltrioxyd. Verschiedene Gemenge also sind auf ihren Gehalt, d. h. ihren Wert, zu schätzen und je nach Bedürfnis zu verwenden.

Was diese Bedürfnisse betrifft, so braucht man Schwefelsäure von gewissem Anhydridgehalt und von gewissem Wassergehalt nicht nur zur Reaktion auf anorganische, sondern auch auf organische Stoffe: die Fette und Öle, Benzol usw. Die meisten aliphatischen Verbindungen werden von wasserhaltiger Schwefelsäure angegriffen, so z. B. die eben erwähnte Zellulose, welche durch die Einwirkung von schwefliger Säure nur gebleicht, aber selbst bei Anwendung von Druck und Hitze nicht verändert wurde.

Die Einwirkung der Schwefelsäure ist bei Papier näher zu erläutern. In anderen Fällen werden Sulfosäuren gebildet, besonders aus aromatischen Verbindungen, dazu wendet man nicht selten anhydridhaltige Säure an.

Je nach Lage der Sache ist immer eine bestimmte Säure anzuwenden, und im ganzen ist die Benutzung sehr groß.

Um die Beschaffenheit der erwähnten Gemenge festzustellen, dienen wesentlich zwei Mittel: Titrieren und Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Für die Säuren $SO_3 + x\ SO_4H_2$ wird Titrierung angewendet, und zwar unter Berücksichtigung des Folgenden.

100 Teile Schwefelsäure, SO_4H_2, entsprechen 81,6 Teilen Schwefeltrioxyd SO_3.

Findet man also beim Titrieren nach Berechnung auf das letztere mehr als 81,6, so ist neben Schwefelsäure eine gewisse Menge von Schwefeltrioxyd vorhanden, und diese ergibt sich aus tabellarisch zusammengestellten Zahlen.

Als Beispiel seien angeführt:

Beim Titrieren gefunden, auf SO_3 berechnet	bedeutet SO_4H_2	+ SO_3
81,6	100	+ 0
83,5	90	+ 10
90,8	50	+ 50
98,2	10	+ 90
100	0	+ 100

Säure, in welcher 10 % Anhydrid vorhanden ist, bezeichnet man gewöhnlich als zehnprozentige rauchende Säure usw. Also man titriert und benutzt Tabellen.

Für die Schätzung des Wertes der Gemenge von Schwefelsäure und Wasser ist die Bestimmung des spezifischen Gewichts gebräuchlicher. Dabei haben sich, als bequemer für den Gebrauch, Bezeichnungen nach Graden eingebürgert; z. B. ist:

66° Beaumé („66er Säure“) = 1,84 spez. Gew. = 100 % H_2SO_4.
60° „ („60er Säure“) = 1,71 „ „ = 80 % „ „
50° „ („50er Säure“) = 1,53 „ „ = 64 % „ „

Auch hierbei benutzt man Tabellen für die Feststellung der einzelnen Werte. Diese Tabellen geben den Prozentgehalt an, welcher den einzelnen Graden Beaumé (Bé) oder dem spezifischen Gewicht bei 15° entspricht.

Handelt es sich ferner darum, die Grade Beaumé oder das spezifische Gewicht in die Angaben für das spezifische Gewicht oder die Grade Beaumé zu übertragen — was leicht vorkommen kann —, so ist eine allgemeine Formel zu benutzen; nämlich:

$$s\ (\text{spez. Gew.}) = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n\ (\text{Grade Bé})}.$$

Darin bedeutet 144,3 das Flüssigkeitsgewicht in Grammen, welches das Aräometer verdrängt, und ist für 66° Bé das spezifische Gewicht 1,842 als die mittlere Zahl der bis zur dritten Dezimale gehenden, sämtlich durch die Wasseranziehung der Schwefelsäure etwas beeinflußten Bestimmungen angenommen.

Findet man z. B. 50° Bé, so ist $s = \frac{144{,}3}{94{,}3}$, also = 1,53 usw.

In Anbetracht der großen Reaktionsfähigkeit der Schwefelsäure ist es merkwürdig und für den Verkehr sehr wesentlich, daß sie die Metalle nicht sehr angreift, besonders nicht, wenn sie stark ist. Deshalb kann man sie in Bleiapparaten darstellen oder Eisenapparate anwenden und namentlich in eisernen Kesselwagen versenden, was bei Salzsäure und Salpetersäure unzulässig ist.

Darstellung von Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure. Rauchende Schwefelsäure war den Alchemisten des 16. Jahrhunderts genau und schon viel früher einigermaßen bekannt, weil sie beim Glühen der meisten Sulfate, der Schwefelsäuresalze, entsteht, also z. B. aus kalziniertem Eisenvitriol destilliert werden kann. Es ist daher bemerkenswert, daß noch jetzt hervorragende Technologen an der Verbesserung des Darstellungsverfahrens arbeiten. In der Tat hat sich für die Darstellung von Trioxyd und von rauchender Schwefelsäure eine Methode eingeführt, welche den Eisenvitriol und seine Destillation bereits verdrängt hat. Dabei ist es wahrscheinlich, daß diese Methode allmählich die herrschende wird, so daß man auch Hydrat danach herstellt.

Bis jetzt steht die Sache etwa so: unter Umständen verbrennt der Schwefel zu Schwefeltrioxyd, namentlich aber kann man Schwefeldioxyd weiter oxydieren, so daß Schwefeltrioxyd entsteht, und zwar mit Hilfe von Kontaktsubstanzen. Die letzteren sind Stoffe, welche in den eigentlich zu vollziehenden Vorgang nicht so eintreten, daß sie verbraucht werden.

Einige verdichten die Gase, die mit ihnen in Kontakt kommen, stark in ihren Poren, so daß eine Steigerung der chemischen Affinität bewirkt wird. Auch können solche Stoffe in der Weise als Vermittler dienen, daß sie vorübergehende Veränderung erleiden, also z. B. Sauerstoff binden, um ihn gleich wieder abzugeben.

In erster Linie ist fein verteiltes Platin als Kontaktsubstanz zu nennen; es verdichtet z. B. Schwefeldioxyd und Sauerstoff so in seinen Poren, daß Trioxyd gebildet wird nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Schwefeltrioxyd.}}{2\,SO_3}$$

Dieses Verhalten war für große, technische Zwecke nicht benutzbar, solange man Platinschwamm und andere feine Formen des Metalls selbst anwendete. Erst Clemens Winkler ermöglichte die Benutzung, indem er Platin aus einer Lösung auf verhältnismäßig großen Massen von Asbest, der durch die Vorgänge nicht verändert wird und viel Oberfläche bietet, niederschlug.

Nach seiner Vorschrift wird verfahren, wenn man Platinchlorid



mit ameisensaurem Natrium (Formiat) und Soda versetzt, so daß schwach alkalische Reaktion eintritt, und weichen langfaserigen Asbest einträgt, welcher die richtig hergestellte Lösung ganz aufsaugt. Dann wird bei gelinder Wärme eingetrocknet, wodurch metallisches Platin in äußerst feiner Verteilung auf der Asbestfaser niedergeschlagen wird.

Man erhält ein Präparat, welches 10 bis 25 % Platin enthält und in der Weise wirkt, daß der Platinasbest z. B. bei Berührung mit Wasserstoffgas oder Leuchtgas ins Glühen gerät und diese Gase bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff dann verbrennt. Natürlich ist die Sache der Verbesserung fähig, und darauf bezieht sich ein Teil der Arbeiten auf diesem Gebiete.

Der ersten Vorschrift sind manche anderen gefolgt, und man benutzt jetzt meistens andere Reduktionsmittel. Ferner gibt es außer dem Asbest andere Träger der Kontaktsubstanz. Es können fast alle porösen Stoffe für diesen Zweck gebraucht werden; man stellt sogar besonders poröse Stoffe dafür her: geglühter Kaolin wird platiniert usw.

Es ist hiernach die Auswahl der Kontaktsubstanz freigestellt. Einerseits gibt es fein verteiltes Platin, welches in anderer Weise hergestellt wird und so stark wirkt, daß Leuchtgas entflammt werden kann, andererseits gibt es billige und im Zusammenhange der Schwefelsäurefabrikation sich darbietende Kontaktsubstanzen, welche viel schwächer wirken, aber immerhin brauchbar sind. Zum Beispiel werden durch Kiesabbrände, welche hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen, etwa 40 % des Schwefeldioxyds zu Trioxyd oxydiert.

Zunächst gilt indessen als das Normale und Gebräuchliche die Wirkung des Platinasbests. Dadurch erfolgt die Bildung von Trioxyd aus Dioxyd und Sauerstoff ohne Schwierigkeit.

Da wir aber noch kein Verfahren haben, den Sauerstoff, der zwar für alle Arten von Versuchen in verdichteter Form geliefert wird, billig genug für große technische Zwecke herzustellen, so muß man Schwefeldioxyd und Luft nehmen. Dies bedingt einen anderen Abschluß im Großen als im Kleinen. Man kann das Trioxyd nicht, wie bei einem Experiment, durch Abkühlung gewinnen, sondern muß es einem Gasstrom, der Stickstoff usw. enthält, durch Lösung entziehen. Dazu kommt, daß Schwefeldioxyd im großen Betriebe auch nicht rein ist, und daß die von den Röstöfen mitgebrachten Beimengungen (Arsen-, Phosphor- und Quecksilberverbindungen) die Wirksamkeit des Platinasbests stören. Schon 1—2 % vom Gewicht des Platins machen es katalytisch unwirksam.

Endlich gehört die Reaktion $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ zu den-

jenigen, welche umkehrbar sind, so daß auf die Bedingungen sehr viel ankommt.

Mit Rücksicht darauf gestaltet sich der Betrieb nicht gerade einfach. Schwefelkies wird abgeröstet wie gewöhnlich, d. h. in Öfen mit mechanischer Beschickung, oder mit Handarbeit. Dann aber tritt eine besondere, sehr sorgfältig beobachtete Reinigung der Röst-

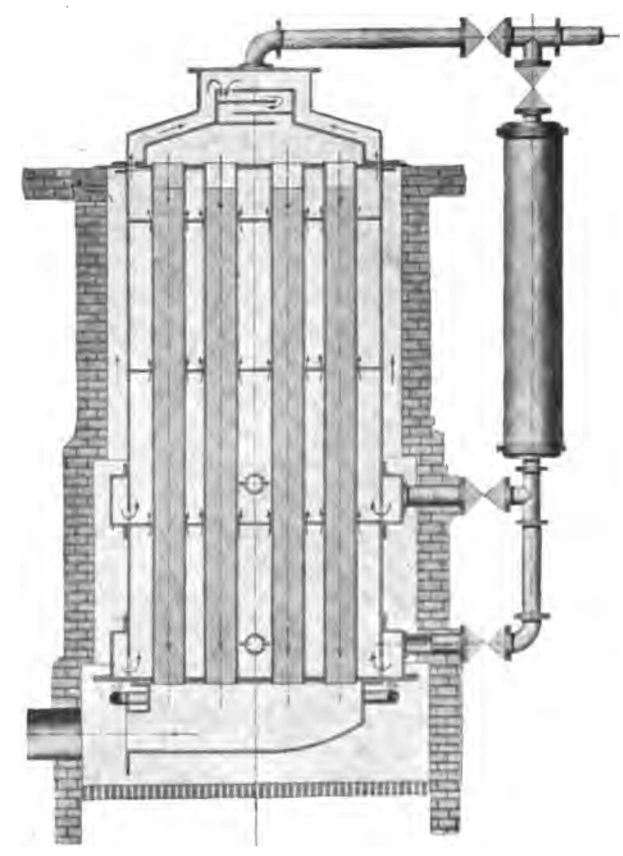


Fig. 15. Kontaktapparat.

gase ein; zuerst wird abgekühlt und mit wenig Wasser gewaschen, so daß eine Lösung von 30—40° Bé entsteht, welche die bei Kiesröstung entstandene Schwefelsäure mit vielen Verunreinigungen enthält und nur als dünne Säure für manche Zwecke zu verwenden ist. Dann wird in eigens eingerichteten Rührapparaten mit wenig Wasser weiter gewaschen, bis das Schwefeldioxyd von allem mitgerissenen Flugstaub und anderen Verunreinigungen befreit ist. Die Freiheit

von Staub kann man in besonderer Art ermitteln. Man läßt das Gas durch einen langen Kanal strömen, in dessen Mitte ein elektrisches Glühlicht steht. Wenn das Gas rein ist, erscheint das Licht in seiner natürlichen Farbe, während die Verunreinigungen den Schein so verändern, daß man eine Abendröte zu sehen glaubt.

Wenn das so gereinigte Gas Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Verhältnis SO 2 SO_2 : O enthält, ist die Bildung von SO_3 unbefriedigend. Die Gleichung, die für den praktischen Betrieb gilt, ist: $2 SO_2 + nO_2 = 2SO_3 + (n-1) O_2$; wobei n nicht kleiner als 2 sein darf, also immer ein Überschuß von Sauerstoff bleibt.

Das richtig hergestellte Gasgemenge ist natürlich feucht und muß vollkommen getrocknet werden, was mit Hilfe der erwähnten Mittel geschieht. Erst dann tritt es in die turmartig gebauten Kontaktapparate, welche von ihrem untersten Teil aus so erhitzt werden, daß sie im obersten Teil etwa 300° haben. Da das Gasgemisch vorgewärmt ankommt, wird im oberen Teil die Temperatur von etwa 380° schon erreicht, wann im unteren Teil nur etwa 234° angezeigt werden. Dieser Unterschied wird durch passende Kühlung immer erhalten, weil sonst durch die bei der Reaktion entwickelte Wärme eine Temperatur, die eine Umkehrung des Vorgangs bewirkt, zustande kommt.

Die Kontaktsubstanz, der Platinasbest, ist in den Apparaten auf unzähligen, über- und nebeneinander angeordneten Scheiben befestigt, so daß eine sehr innige Berührung mit dem Gase eintritt und die Bildung von Schwefeltrioxyd aus dem Dioxyd und dem Sauerstoff der Luft erfolgt.

Die Scheiben befinden sich in ziemlich weiten Röhren, und diese stehen in dem turmartigen, auf die erwähnte Temperatur zu erhitzenden Raum. Man leitet das Gasgemisch von beiden Seiten zu, und zwar nach oben, wo eine Vorrichtung angebracht ist, um die Vermischung der Gase von neuem vollständig zu machen. Dann wird die Kontaktmasse von oben nach unten durchströmt und tritt ein Gasstrom aus, welcher Anhydrid enthält, zur weiteren Benutzung.

Dieses Anhydrid ist aber als solches nicht zu verdichten, sondern dem großen Gasvolumen zu entziehen. Das geschieht durch Schwefelsäure der Formel SO_4H_2, indem rauchende Schwefelsäure entsteht, während erheblich dünnere Schwefelsäure zunächst nur auf den dieser Formel entsprechenden Gehalt gebracht wird. Man hat also in der Regel zwei Reihen solcher Kontaktapparate: Die erste Reihe liefert das Anhydrid, welches erforderlich ist, um dünne Schwefelsäure, die aus dem Waschbetriebe stammt, auf 66° Bé zu bringen, die andere dasjenige

Anhydrid, welches dazu gehört, aus der Schwefelsäure von 66° Bé eine rauchende Säure von 40% Anhydrid zu machen.

Man geht jedoch in dem ersten Stadium nicht ganz bis zu 66° Bé und setzt nachher von Zeit zu Zeit schwächere Säure zu, damit die Absorption des Trioxyds immer schnell und regelmäßig vonstatten geht. Ferner hat man für die rauchende Säure von 40% Anhydrid das gute Kennzeichen, daß sie leicht fest wird bei etwa 35°; sie muß daher in regelmäßig warm gehaltenen Röhren abgeleitet werden. Sie wird entweder als solche oder zur Darstellung von festem Anhydrid benutzt. Letztere Arbeit vollzieht sich durch Erhitzen in liegenden Kesseln auf 300°. Das Anhydrid destilliert, wird abgeleitet und erstarrt in Sammelgefäßen, während wieder zu benutzendes Hydrat zurückbleibt.

Der Apparat, in welchem Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd oxydiert wird, ist durch die vorstehende Figur 15 erläutert.

Die ganze Einrichtung ist jetzt noch (1911) so kostspielig, das eine Anlage, die jährlich 10000 Tonnen Säure liefert, mindestens 700000 Mk. kostet.

Dies ist im allgemeinen nur lohnend, wenn es sich um die Herstellung von rauchender Säure oder von Säuren über 60° Bé handelt, während für schwächere Säuren der seit etwa 150 Jahren übliche Kammerprozeß noch in Anwendung bleibt. Man muß daher bezüglich der Darstellung und Anwendung unterscheiden: anhydridhaltige Säure von anderer Schwefelsäure. Die erstere tritt bezüglich der Anwendung bedeutend zurück, obwohl es mehrere Prozesse gibt, die anhydridhaltige Säure gebrauchen. Namentlich handelt es sich um die Darstellung von Sulfosäuren aromatischer Verbindungen. Als solche Sulfosäuren sind diejenigen des Indigos — sogenannter Indigokarmin, löslich — seit langer Zeit gebräuchlich und zuerst zu nennen. Daran schließt sich die Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren für Alizarin in viel größerem Umfange und die Darstellung anderer Sulfosäuren aromatischer Verbindungen. Außerdem werden auch Nitriergemische von Salpetersäure, z. B. für den großen Betrieb der Darstellung von Zellulosenitrat für Schießpulver, mit rauchender Schwefelsäure hergestellt.

Außer der rauchenden Säure dient für einzelne Sulfosäuren auch Chlorsulfonsäure, SO_3HCl. Auch diese wird mit rauchender Säure dargestellt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Pyroschwefelsäure}}{S_2O_7H_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Natriumbisulfat}}{SO_4HNa} + \underset{\text{Chlorsulfonsäure}}{SO_2(OH)Cl}$$

Sie raucht ebenfalls an der Luft, siedet bei 155° und hat in einzelnen Fällen den Vorzug vor anhydridhaltiger Säure.

Es handelt sich nun weiter um die Darstellung großer Mengen

von Schwefelsäure, welche mehr oder weniger Wasser enthalten, und dafür ist der sogenannte Bleikammerprozeß vorläufig noch der herrschende. Dabei oxydiert man Schwefeldioxyd mit Hilfe von Salpetersäure. Der Vorgang ist im ganzen verwickelt; die erste Einwirkung aber findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und verrät sich durch das Auftreten roter Dämpfe, welche aus Spaltungsprodukten der Salpetersäure bestehen. Darin liegt der erste Vorzug. Aber auch der weitere Vorgang, die ganze Darstellung verdünnter Schwefelsäure auf diesem Wege, erfordert nur mäßige, durch Wasserdampf in den Kammern leicht herzustellende Erwärmung, während man bei Trioxyd mit Temperaturen bis zu 400° zu rechnen hat. Es liegt auf der Hand, daß dieser Unterschied bei der Kostenberechnung viel ausmacht und dies ist, wie in der Einleitung erörtert, entscheidend.

Solange Schwefelsäure, nach dem Anhydridverfahren hergestellt, teurer ist als Schwefelsäure nach einem anderen Verfahren, findet das erstere für diesen großen Betrieb keine Anwendung, obwohl man sagen muß: das erstere ist sehr schön, liefert ein vortreffliches Produkt usw.

Für das mit Salpetersäure zu betreibende Kammerverfahren kommt nun besonders folgendes in Betracht. Die roten Dämpfe lassen sich leicht durch passende Anwendung von Luft und Wasserdampf in Salpetersäure zurückverwandeln, welche sofort wieder zu gebrauchen ist.

Es ist daher billig und leicht, in dieser Weise verdünnte Schwefelsäure herzustellen; nur ist der Grad der Verdünnung ein derartiger, daß wieder für viele Fälle konzentriert werden muß, und das ist bei den Eigenschaften der Säure weniger leicht.

Da der Vorgang der Bildung von Schwefelsäure zwischen Schwefeldioxyd, roten Dämpfen, Luft und Wasserdampf, im ganzen also zwischen Gasen und Dämpfen sich abspielt, so braucht man verhältnismäßig große Räume und diese müssen immerhin so warm gehalten werden, daß überall die nötige Menge von Wasser in Form von Dampf vorhanden ist.

Daher hat man zu unterscheiden: 1. die Brenner oder Öfen zur Entwicklung von Schwefeldioxyd, wie sie bereits beschrieben wurden. Sie sind bei der Kiesröstung mit Flugstaubkammern verbunden, in denen die Hauptmenge der Arsenverbindungen und des sonstigen Staubes zurückbleibt, aber natürlich nicht alles. Die umständliche Reinigung der Gase, welche sich bei dem Anhydridprozesse als Vorbedingung für ein lohnendes Ergebnis erwies, hat hier für den Prozeß selbst nicht den gleichen Wert.

Was aber nicht unbedingt nötig ist, wird in der Technick nicht

ausgeführt. Die Folge davon ist, daß das Produkt nicht nur viel Wasser, sondern auch wesentliche Verunreinigung, insbesondere Arsenverbindungen mit auf den Weg bekommt. Diese Verunreinigungen würden sich wahrscheinlich durch Anwendung von Flugstaubkammern, welche nach dem Rösing'schen System hergerichtet sind (vgl. bei Eisen) auf ein Minimum reduzieren lassen.

Außer den Brennern gehört zu dem Betriebe 2. eine Reihe von Bleikammern mit bestimmten Größenverhältnissen und Einrichtungen zur Herstellung von verdünnter Schwefelsäure. Man braucht 3. Apparate zur Wiederherstellung und Wiederbenutzung der Salpetersäure, wodurch die immerhin erforderliche Neuzuführung dieser Säure auf ein geringes Maß zurückgeführt wird, und 4. Einrichtungen zur Konzentration der so hergestellten verdünnten Schwefelsäure.

Da zu den Brennern nichts weiter zu bemerken ist, folgen hier gleich die Bleikammern (Fig. 16). Sie sind hinsichtlich des Rauminhalts abhängig vom Ausgangsmaterial für SO_2. Wie zu Anfang, macht man sie noch heute aus Blei. Andere Metalle sind entweder zu teuer, wie das Platin, oder sie werden von den in Betracht kommenden Säuren zu stark angegriffen. Das Blei hat den besonderen Vorzug, leicht zu schmelzen. Man kann daher kleine Ausbesserungen ohne Lötung, durch Zusammenschmelzen des Bleies mit der Wasserstofflamme bewirken.

Die Schattenseite ist das große Gewicht; allein die Decke wiegt nicht selten 10000 kg. Es sind also starke Holzgerüste allein zum Tragen erforderlich. Aus diesem Holz kommt ein Angriff großer oder kleiner Insekten. Im Berliner technologischen Institut ist das Exemplar einer großen Wespe, sirex gigas, welche, aus dem Holzgerüst einer Schwefelsäurekammer kommend, den Versuch gemacht hat sich durch die angeheftete Bleiwand durchzufressen, so daß ein Loch entstand, an welchem sich bei näherer Untersuchung das Tier vorfand. Natürlich wird das entstandene Loch bald bemerkt und wie angegeben ausgebessert.

Anstelle von Blei ist wohl in Betracht gekommen Guttapercha, die aber doch zu schnell brüchig wird, wie Versuche gezeigt haben.

Die demnach allgemein aus Blei hergestellten Kammern stehen frei, wenn man keine großen klimatischen Temperaturschwankungen zu befürchten hat, so z. B. meistens in England. In Gegenden aber, wo starker Frost eintritt, muß man die dadurch veranlaßte Störung vermeiden, indem man hölzerne Kammern um die Bleikammern baut, was wiederum bei uns meistens nötig ist.



Absichtlich stellt man mehrere Kammern zusammen, durch welche die Gase einen Schlangenweg zu beschreiben haben. Dadurch wird eine bessere Vermengung der Gase und Dämpfe erzielt.

Um diese zu verbessern, kann man auch die Kammern als Zylinder mit kreisrundem Querschnitt bauen und die Gase durch ein Rohr, welches als Tangente zum Kreise angelegt ist, zuführen. Bei diesem sogenannten Tangentialsystem findet die Ableitung der Gase bzw. deren Weiterführung von einer Kammer zur anderen durch ein in der Vertikalachse des Zylinders oben angebrachtes Rohr statt, so daß den Gasen im Innern der Kammer eine Spiralbewegung gegeben wird. Die weitere Konsequenz ist, daß Türme an Stelle der Kammern treten können.

Von den Kammern, die so oder so konstruiert sind, steht eine, gewöhnlich die mittlere, etwas tiefer, so daß in dieser alles zusammenfließt.

In bestimmter Weise berechnet sich die Größe, d. h. der Kubikinhalt der Kammern. Da die Kammern aus schwerem, durch besondere Gerüste zu tragendem Blei herzustellen sind, macht man sie natürlich nicht größer als nötig, aber auch nicht kleiner. Also handelt es sich darum, vorher zu berechnen, wieviel Kubikmeter Inhalt müssen die Kammern haben, mit anderen Worten wie groß müssen sie sein, wenn man

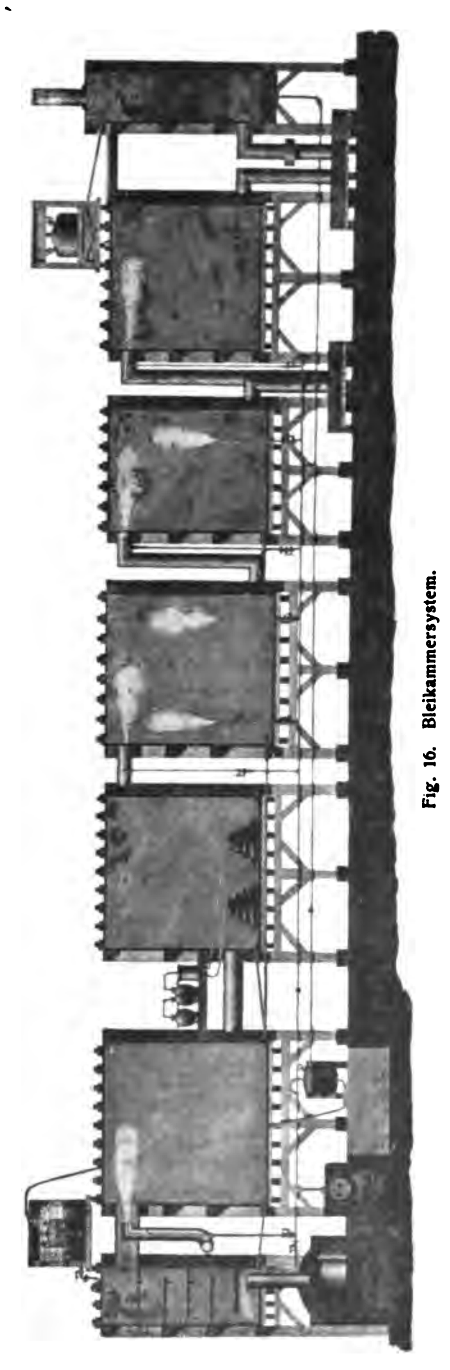


Fig. 16. Bleikammersystem.

täglich eine gewisse Menge, z. B. 10 Tonnen Schwefel, in fortlaufendem Betriebe ohne Störung auf Schwefelsäure verarbeiten will.

Alle solche Berechnungen beruhen auf der Theorie des Vorganges. Für diese gilt folgendes:

1 Atom Schwefel braucht zunächt 1 Molekül Sauerstoff zur Verbrennung, d. h. es werden 32 auf 32, also gleiche Gewichtsmengen gebraucht. Dies bedeutet:

Mit 1 Liter Sauerstoff, welches 1,43 g wiegt, verbrennt man 1,43 g Schwefel zu Dioxyd. Das letztere nimmt denselben Raum ein, wie der benutzte Sauerstoff; man hat also:

$$\underset{(1{,}43\ \mathrm{g})}{S} + \underset{(1\ \text{Liter} = 1{,}43\ \mathrm{g})}{O_2} = \underset{(1\ \text{Liter} = 2{,}86\ \mathrm{g}).}{SO_2}$$

Da nun die Luft, die zum Verbrennen gebraucht wird, nur etwa ein Fünftel Sauerstoff enthält, so bekommt man für jedes Stück Schwefel von 1,43 g wenigstens 5 Liter Gase in das Kammersystem. Von diesen 5 Litern bestehen 4 aus Stickstoff, welcher bei den Vorgängen unverändert bleibt. Für 4 Liter auf 1,43 g Schwefel muß also jedenfalls Raum in dem Kammersystem und den zugehörigen Apparaten sein. Im übrigen führt der Prozeß dazu, daß Schwefeldioxyd in eine Flüssigkeit verwandelt wird — in Schwefelsäure; zu diesem Zwecke treten andere Gase und Dämpfe vorübergehend hinzu. Es ist hiernach von der Art des Arbeitens, von der richtigen Vermischung der Gase abhängig, wieviel Raum für diese vorübergehend vorhandenen Gase noch beansprucht wird, und so gilt als Normalzahl: 1 cbm Kammerraum für Verbrennung von 1 kg Schwefel in 24 Stunden. Diese kann durch Verbesserungen im Betriebe vermindert werden, wie es tatsächlich immer geschieht.

Die Normalzahl, mit der man zu vergleichen hat, wird aber mit Notwendigkeit größer, wenn man nicht Schwefel, sondern Schwefelmetalle verbrennt, wie es bei uns gewöhnlich der Fall ist. Dann steigert sich ja der Verbrauch von Sauerstoff, weil die Metalle zugleich oxydiert werden, und zwar in dem Verhältnis der folgenden Gleichungen:

$$S_4 + 12\,O + 4\,H_2O = 4\,SO_4H_2.$$

$$Fe_2S_4 + 15\,O + 4\,H_2O = 4\,SO_4H_2 + Fe_2O_3.$$

$$Zn_4S_4 + 16\,O + 4\,H_2O = 4\,SO_4H_2 + 4\,ZnO.$$

Da nun auch dieser Sauerstoff der Luft entnommen wird, und die übrigen vier Fünftel der Luft sich dem Schwefeldioxyd beimengen, so wird das Gasvolumen bei Verbrennung von Kies oder Blende notwendig und erheblich größer als bei Verbrennung von Schwefel allein.

Bei uns hat man daher bedeutend größere Kammern von Hause aus gebraucht und findet jetzt noch, mit allen Verbesserungen, große

Schwierigkeit, mit 1 Kubikmeter für 1 kg Schwefel auszureichen. Dazu kommt, daß die Röstgase aus Kies und Blende ärmer an Schwefeldioxyd sind, weil der Stickstoff der Luft so viel mehr ausmacht.

Es ist also klar, daß man vorziehen wird, Schwefel zu verbrennen, wenn es sich darum handelt, ein gegebenes Kammersystem auszunutzen. Weshalb man andererseits Kiese und Blende bei uns vorzieht, ist bereits klargestellt.

Namentlich aber zeigt dieses Beispiel, daß alle diese Dinge Gegenstand von Berechnungen sind. Man muß den Vorgang genau kennen, um zu berechnen, wie die Apparate einzurichten sind, und auch wie groß sie sein müssen.

Die Vorgänge in den Bleikammern. Bei der Bildung von Schwefelsäurehydrat aus Schwefeldioxyd in den Bleikammern spielt die Salpetersäure eine Vermittlerrolle, wie die Kontaktsubstanz bei der Bildung von Anhydrid. Die Rolle ist insofern eine andere, als die Salpetersäure dabei zunächst völlig verändert wird. Sie wird aber durch den Sauerstoff der Luft immer wiederhergestellt, und zwar nach der Theorie vollständig, so daß in der Tat die Oxydation des Schwefeldioxyds auf Kosten der Luft stattfindet. Man muß also sagen, daß die Salpetersäure den ersten Anlaß zur Oxydation gibt und im wirklichen Betriebe stets eine gewisse Menge Salpetersäure verbraucht wird, weil die Vorgänge nicht so glatt verlaufen, wie die Theorie angibt.

Dies ist um so weniger wunderbar, als es verschiedene Theorien zur Erklärung der Schwefelsäurebildung gibt und mehrere Erscheinungen tatsächlich beobachtet werden.

Diese Erscheinungen sind 1. Bildung weißer Kristalle, die durch Wasser leicht zersetzt werden; 2. Auftreten roter Dämpfe und 3. Entfärbung des Dampfgemisches. Diese drei Erscheinungen führen zu folgenden Erklärungen des Vorganges, wenn man verschiedene Mengenverhältnisse berücksichtigt.

I. Bei molekularen Mengen oder bei Überschuß von Schwefeldioxyd haben wir:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Nitrosulfonsäure.}}{SO_5NH}$$

Es bildet sich Nitrosulfonsäure, $SO_2\langle{}^{NO_2}_{OH}$. Dies ist eine der Chlorsulfonsäure entsprechende Verbindung, welche weiße Kristalle bildet. Es sind Prismen, die bei 73° schmelzen. Wenn diese Verbindung mit Wasser zusammenkommt, zersetzt sie sich:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Nitrosulfonsäure}}{SO_5NH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

Auf diese Weise entsteht Schwefelsäure und daneben die an ihrer blauen Farbe zu erkennende salpetrige Säure. Die letztere wirkt ihrerseits auf ein zweites Molekül Schwefeldioxyd ein:

III. $2\,HNO_2$ (Salpetrige Säure) + SO_2 (Schwefeldioxyd) = $2\,NO$ (Stickstoffoxyd) + SO_4H_2 (Schwefelsäure).

Es bildet sich also zweimal Schwefelsäure, indem 1 Molekül Salpetersäure so zur Wirkung kommt, daß Stickstoffoxyd gebildet wird. Dieses Stickstoffoxyd enthält nun noch den gesamten Stickstoff der angewendeten Salpetersäure. Wenn also die letztere daraus wiederhergestellt werden kann, so beginnt der Prozeß von neuem.

Die Wiederherstellung durch Luft und Wasser wird zuerst durch Bildung der roten Dämpfe angezeigt. Sie verläuft wie folgt:

IV. NO (Stickstoffoxyd (farblos)) + O (Sauerstoff) NO_2 (Stickstoffperoxyd (rote Dämpfe))

V. $3\,NO_2$ (Stickstoffperoxyd) + H_2O (Wasser) = $2\,HNO_3$ (Salpetersäure (farblos)) + NO (Stickstoffoxyd (farblos)).

Man beobachtet somit abwechselnd Rotfärbung und Entfärbung des Dampfgemisches, entsprechend abwechselndem Prozesse. Das Ergebnis des Vorganges, der mit molekularen Mengen eingeleitet und durch weiteres Zutreten von Schwefeldioxyd fortgeführt ist, stellt sich dar als zweimalige Bildung von Schwefelsäure und theoretisch vollständige Rückbildung der angewendeten Salpetersäure durch Luft und Wasser.

Etwas anders verläuft der Prozeß, wenn man annimmt, daß zunächst ein Überschuß von Salpetersäure zur Wirkung kommt. Dann hat man:

SO_2 (Schwefeldioxyd) + $2\,HNO_3$ (Salpetersäure) = $2\,NO_2$ (Stickstoffperoxyd (rote Dämpfe)) + SO_4H_2 (Schwefelsäure);

aber dann bei Zutreten von Wasser die Vorgänge von Gleichung V und IV, wie oben.

Man beobachtet also wieder in regelmäßigem Wechsel zwei der oben bezeichneten Erscheinungen: rote Dämpfe und deren Verschwinden. Die Kristallbildung aber tritt unter diesen Umständen nicht ein.

Im ganzen nehmen diese Gleichungen an, daß die Reduktion der Salpetersäure bei Stickoxyd stehen bleibt. Das ist richtig bei mäßiger Temperatur. Natürlich wird Stickstoffoxyd aber auch reduziert, wenn der Vorgang bei zu hoher Temperatur stattfindet. Dann entsteht Stickstoffoxydul oder Stickstoff, und beide sind für die Regeneration der Salpetersäure nicht zugänglich — sie bedeuten entsprechende Verluste.

Nun kann die Temperatur nicht ganz niedrig gehalten werden, weil Wasser für die Reaktion erforderlich ist, und dieses nur in Form

von Dampf gleichmäßig durch den ganzen Raum zu verteilen ist. Auch erfordern viele Kiese hohe Rösthitze und liefern heiße Gase in die Kammern. Verluste von Stickstoffverbindungen sind also nicht zu vermeiden. Im übrigen braucht man aber nur Wasser und Luft. Dadurch wird das Ganze so billig, daß es vorläufig seinen Vorzug behält.

Was nun in durchsichtigen Gefäßen durch genaue Beobachtung der Farbe und sonstiger Erscheinungen beurteilt werden kann, muß in dem großen und dunklen Kammersystem natürlich durch allgemeine Vorschriften geregelt und in anderer Weise kontrolliert werden. In erster Linie kommt es darauf an, zu sichern, daß alles Schwefeldioxyd in Schwefelsäure übergeführt wird, und dies wird gesichert, indem man ihm einen Überschuß der Reagenzien zuführt, d. h. sowohl von Luft wie von Wasserdampf und Salpetersäure. Die Folge davon ist, daß man einerseits einen Gasstrom durch das Apparatensystem hindurchleitet, welcher auch am Ende noch einen Überschuß von Stickstoffverbindungen, insbesondere von Stickstoffperoxyd, enthält, anderseits Wasser behält, welches von dem Hauptprodukt, der Schwefelsäure, vollständig festgehalten wird, so daß diese in unerwünschter Weise verdünnt ausfällt.

Deshalb ist später zu zeigen, wie man die Zersetzungsprodukte der Salpetersäure verwertet und die Schwefelsäure konzentriert, die aus richtigem Betriebe der Kammern hervorgeht.

Zunächst handelt es sich um die Einrichtungen, durch welche Wasser, Salpetersäure und Luft in dem erforderlichen Überschusse zugeführt werden, und um die Kontrolle des Vorganges, d. h. der Überführung des Schwefeldioxyds in verdünnte Schwefelsäure.

Diese in dem Kammersystem angebrachten Einrichtungen sind folgende:

1. Zuströmungsrohre für Wasserdampf, der aus dem Dampfkessel kommt, oder Platindüsen zum Verspritzen von Wasser.

Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2}$$

braucht man 1 Molekül Wasser auf 1 Atom Schwefel, also 18 Gewichtsteile Wasser auf 32 Gewichtsteile Schwefel. In der Tat werden etwa 60 Gewichtsteile Wasser auf 32 Gewichtsteile Schwefel verbraucht, also mehr als das Dreifache dessen, was die Gleichung fordert. Die Folge davon ist, daß man eine stark verdünnte Säure in den Kammern erhält, nämlich eine solche von dem spezifischen Gewicht 1,5 statt der konzentrierten von 1,84 spezifischem Gewicht.

2. Mit dem Schwefeldioxyd aus den Brennern kommt ein Über-

schuß von Luft, so daß der Oxydationsvorgang in der Kammer ohne Schwierigkeit fortgeht. Der Überschuß ist aber auch erforderlich, wie gleich klar wird.

Was die Salpetersäure bzw. deren Spaltungsprodukte betrifft, so kommen diese hauptsächlich von einer noch besonders zu erklärenden Einrichtung, von der „Regeneration" der Salpetersäure, her, und zwar wird dieses Reagens dampf- oder gasförmig von dem Gasstrome (Schwefeldioxyd und Stickstoff) aufgenommen und mitgeführt.

Nur wenn diese Einrichtung nicht genügt, läßt man die Salpetersäure auf terrassenförmige Einsätze in die zweite Kammer fließen. Darin liegt also die neben der Regeneration erforderliche Zufuhr.

Daß nun die Salpetersäure nicht verbraucht wird, wie es irgendeine einzelne Gleichung fordert, sondern nur entsprechend diesem Gesamtbilde, ergibt sich aus den Zahlen, welche den regelmäßigen Verbrauch angeben. Dem Molekularverhältnis: $SO_2 : HNO_3$ würde ein Gewichtsverhältnis von 64 Schwefeldioxyd: 63 Salpetersäure entsprechen. Bei gewöhnlichem Betriebe, d. h. wenn die Temperatur in der Kammer nicht über 65° C. steigt, braucht man statt dessen auf 100 Gewichtsteile Schwefeldioxyd nur 1,5 Gewichtsteile Salpetersäure, also im Verhältnis von 64 : 1. Bei höherer Temperatur freilich ist der Verbrauch größer, weil die Reduktion bis zu Stickstoffoxydul und Stickstoff geht, welche nicht zu regenerieren sind.

3. Zur Kontrolle der Temperatur dienen Thermometer, 1½ Meter über dem Boden der Hauptkammer. Die niedrigste Temperatur, bei der man arbeiten kann, ist 40° C., weil darunter zu wenig Wasser als Dampf besteht. Anderseits hat man oberhalb der Temperatur von 65° größere Verluste von Salpetersäure. Dies muß man bei manchen Erzen, z. B. denen von Rio tinto, in den Kauf nehmen, weil sie bei richtiger Röstung sehr heiße Gase liefern, so daß die Kammer leicht auf 80° kommt.

4. Hat man kommunizierende Rohre nach außen, wo Feststellung des spezifischen Gewichts, Prüfung auf Stickstoffverbindungen usw. regelmäßig erfolgen.

5. Glasscheiben zur Beurteilung der Farbe der Gase, namentlich wo diese in die folgenden Apparate übertreten.

6. Außerdem hat man gewöhnlich Zugmesser, durch welche jeder Wechsel in der Geschwindigkeit der Gasströme angezeigt wird. Zur Beurteilung bzw. Messung von Gasströmen dienen in der chemischen Industrie die sogenannten „Anemometer" (ἀνεμὸς Wind) als Zugmesser allgemein. Sie werden an Rohrleitungen, Kanälen, Schorn-

steinen usw. angebracht, um die Geschwindigkeit des Luft- oder Gasstroms, der zu einem Apparat oder ins Freie geführt wird, anzuzeigen. Wesentlich zwei Arten gibt es.

a) Glasröhren mit Skala, in welchen sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit befindet. Diese wird durch die Luft- oder Gasbewegung in einem damit verbundenen Kanal mehr oder weniger gehoben bzw. in ein kommunizierendes Rohr gedrückt.

Man macht sie empfindlicher, indem man die Glasröhre, welche die Skala trägt, oben mit einer Erweiterung versieht und dann zwei verschieden gefärbte, nicht mischbare Flüssigkeiten — z. B. rötlich gefärbten Alkohol und Paraffinöl — übereinanderschichtet.

Der Berührungspunkt beider Flüssigkeiten wird auf den Nullpunkt der Skala eingestellt.

Wenn nun ein Gasdruck oder eine saugende Wirkung auf die verhältnismäßig große Oberfläche der Flüssigkeit in der Erweiterung ausgeübt wird, so verschiebt sich der Berührungspunkt der beiden Flüssigkeiten in dem engen kalibrierten Rohr viel stärker, z. B. um 20 Millimeter, wenn oben nur ein Millimeter Unterschied entsteht, bei Verhältnis der Querschnitte von 1 zu 20.

Außerdem macht man die Wirkung, welche von dem, einen Schornstein, einen Kanal, eine Röhre usw. durchstreichenden Gasstrom ausgeht, dadurch stärker, daß man mit dem Anemometer, d. h. mit beiden Enden desselben, zwei Röhren verbindet, welche in den Schornstein usw. eingeführt werden und verschieden geformt sind.

Der Gasstrom tritt dann in die eine Röhre ein und übt Druck aus, während er an der anderen vorbeistreicht und eine saugende Wirkung ausübt. So kommt es, daß schon die kleinste Luftbewegung einen sichtbaren Ausschlag, eine Entfernung des Berührungspunktes vom Nullpunkte der Skala bewirkt.

Es gehören dann Tabellen und Berechnungen dazu, um die Bedeutung des eintretenden Ausschlags anzugeben und die Geschwindigkeit des Gasstroms zu ermitteln, mit Zugrundelegung des Querschnitts des Kanals, in welchem er sich bewegt.

b) Flügelräder aus Metall, die natürlich nur zu benutzen sind, wo kein Rosten zu befürchten ist. Passend hergerichtete Flügelräder dieser Art werden sofort durch den Gasstrom in Bewegung gesetzt. Werden nun diese Umdrehungen durch ein Zählwerk notiert, so braucht man nur das Zählwerk nach einer bekannten Zahl von Sekunden zu arretieren, um den richtigen Anhalt zu bekommen.

Aus dem Ganzen ergibt sich, daß auch die Feststellung des Gehalts eines Gasstroms an irgendeinem Bestandteile keine Schwierigkeit

macht. Wenn der Querschnitt des Schornsteins oder irgendeines Kanals bekannt ist, so braucht man nur mit Hilfe dieser Apparate die Geschwindigkeit des Gasstroms zu ermitteln, um daraus abzuleiten, wie viel Kubikmeter Gas in der Zeiteinheit einen Kanal durchströmen.

Ferner wird dann ein Liter Gas entnommen zur Ermittlung der darin enthaltenen Menge des Schwefeldioxyds usw.

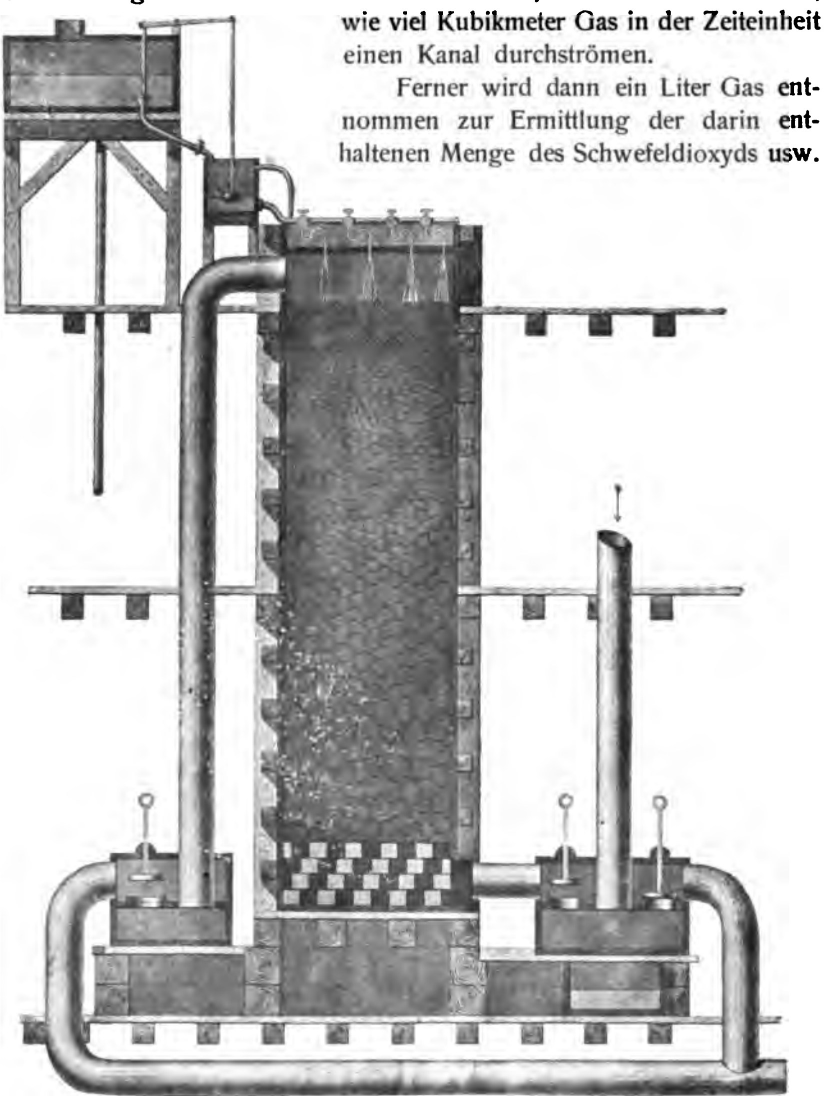


Fig. 17. Gay-Lussac-Turm.

So erhält man alle Daten — die eventuell nach Temperatur usw. zu korrigieren sind — um festzustellen, wieviel Schwefeldioxyd, usw. der Gasstrom in der Sekunde zu- oder abführt.

Die aus den Bleikammern austretenden Gase haben bei richtigem und regelmäßigem Gange eine rote Farbe: sie enthalten Stickstoffperoxyd und je nach den Umständen andere Oxyde des Stickstoffs.

Die erhaltene Schwefelsäure heißt 50 er oder „Kammersäure“ und hat ein spezifisches Gewicht von etwa 1,5 entsprechend dem erheblichen Gehalt an Wasser. Sie kann natürlich auch Oxyde des Stickstoffs und andere Verunreinigungen enthalten. Bei gut geleitetem Betriebe resultiert sogar eine Säure von 52° Bé und zwar in einer Menge von 20 kg für jeden Kubikmeter Kammerraum. Demgemäß ist sowohl mit den Gasen als auch mit der erhaltenen Schwefelsäure eine besondere Behandlung vorzunehmen.

Es folgen also:

Apparate zur Aufnahme und Verwertung von Stickstoffperoxyd, salpetriger Säure usw.

Der Apparat, welcher für diesen Betrieb sehr wichtig geworden ist, wurde zuerst nach Angaben von Gay-Lussac in Chauny (Frankreich) eingeführt für Stickstoffperoxyd. Gay-Lussac hatte gefunden, daß sich das Stickstoffperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure löst und daraus leicht wieder abscheiden läßt. In der Tat kann man zur Abscheidung zwei bequeme Mittel benutzen: 1. Erwärmung und 2. Verdünnung durch Wasser. Außerdem wird Stickstoffperoxyd der Schwefelsäure entzogen durch Zutreten leicht oxydierbarer Stoffe, z. B. durch Schwefeldioxyd. Was die übrigen Stickstoffverbindungen, die hier in Betracht kommen, anbelangt, so wird salpetrige Säure ebenfalls gelöst und dadurch wieder zur Geltung gebracht. Dagegen wird weder Stickstoffoxyd noch Stickstoffoxydul in erheblichem Maße gelöst.

Der Prozeß ist also, wie schon oben erörtert, so zu leiten, daß die überschüssig zugeführte Salpetersäure am Ende des Kammersystems in Form von Stickstoffperoxyd, oder wenigstens hauptsächlich als solches austritt. Um dies zu erreichen, hat man entsprechend den gegebenen Gleichungen genügend Luft zuzuführen, so daß kein Stickstoffoxyd bestehen bleibt. Also sieht man, daß alle Reagenzien — Wasser, Salpetersäure und Luft — reichlich zuzuführen sind.

Dann erfolgt die Aufnahme des überschüssigen Stickstoffperoxyds durch konzentrierte Schwefelsäure in einem als „Gay-Lussac“ bezeichneten Absorptionsturm, aus dem die Gase farblos abgehen müssen.

Über den Absorptionsturm ist das Wesentliche schon beim Schwefeldioxyd angegeben. Natürlich ist es etwas anderes, wenn man Schwefelsäure fein verteilen und als Lösungsmittel benutzen soll, als wenn man mit Wasser arbeitet. Die Abmessung wird genau gemacht, und die

Verteilung geschieht durch Vorrichtungen, die von Schwefelsäure nicht angegriffen werden, z. B. durch das Segner'sche Flüssigkeitsrad. Dies ist eine von der Flüssigkeit selbst in Umlauf gesetzte Zuflußröhre, welche in lauter einzelne Fächer, die nach unten ausmünden, abgibt. Den Gay-Lussac-Turm stellt die Figur 17 dar.

Unten an dem Turm sind Sammelvorrichtungen für die Lösung, die sogenannte „nitrose Schwefelsäure". Die bei richtigem Gange farblos austretenden Gase ziehen zum Schornstein ab und üben dann keine schädliche Wirkung aus.


Fig. 18. Glover-Turm.

Die nitrose Schwefelsäure kann man nun in mancherlei Weise wieder nutzbar machen. Die einfachste Art ist, sie in Berührung mit den heißen Gasen, die vom Kiesbrenner kommen, zu bringen.

Das Stickstoffperoxyd wird dann durch die Hitze und durch die Wirkung des Schwefeldioxyds der Schwefelsäure entzogen, so daß es mit dem Gasstrom in die Kammern tritt und dort in der geschilderten Weise wirkt.

Besser ist es, Verdünnung und Erwärmung miteinander zu verbinden. Denn man braucht zur Verdünnung nicht etwa neues Wasser hinzuzusetzen. Der Erfolg tritt ein, wenn man gewisse Mengen der wasserhaltigen Kammersäure mit der nitrosen Säure vermischt, und es wird dann durch die folgende Erwärmung eine gewisse Konzentration dieser Kammersäure — die natürlich nur einen Teil der überhaupt entstehenden ausmacht — bewirkt.

Dazu dient ein Turm mit besonderer Einrichtung, genannt der Glover-Turm. Von diesem gehen die in der nitrosen Säure enthaltenen Stickstoffverbindungen vollständig in die Kammern und es fließt eine Säure von etwa 1,7 spezifischem Gewicht ab, während die oben zugeführte Kammersäure nur etwa 1,5 spezifisches Gewicht hat. Der Gasstrom, welcher in den Turm eintritt und die Stickstoffverbindungen weiterführt, kommt von den Röstöfen, enthält also Schwefeldioxyd. Dies erfordert eine Vermischung der verdünnten Kammersäure und der nitrosen Schwefelsäure unter dem Deckel des Turms, weil bei dieser Vermischung schon nitrose Dämpfe auftreten. Man hat an jedem der Säurebehälter ein Auslaßventil, von welchem ein Rohr zu dem

Verteilapparat führt, und zur Sicherheit je ein Überlaufrohr, welches unter den Deckel führt und dort umgebogen ist. Die Vermischung findet somit unter dem Deckel statt, so daß keine Dämpfe ins Freie entweichen. Der Turm ist im Innern mit Tonringen oder anderen porösen Stoffen ausgesetzt, wie der Gay-Lussac-Turm. Er nimmt unten den Strom der Röstgase auf und mit diesen gehen dann die nitrosen Dämpfe weiter in die Kammern. Dagegen fließt unten Säure mit 120—130° C ab, welche einerseits frei von nitrosen Dämpfen, andererseits stärker als Kammersäure ist.

Mit diesem Glover-Turm verbindet man den Zufluß von fertiger, frischer Salpetersäure, wie auf Fig. 18 angenommen ist, oder man benutzt kleine Apparate, in welchen Salpeter durch Schwefelsäure zersetzt wird, und zwar so viel, daß genügend Salpetersäure in die Kammern gelangt, im Falle die aus der nitrosen Schwefelsäure stammenden Dämpfe nicht genügen. Den Hauptbedarf aber befriedigen diese.

Die von dem Turm abfließende Säure ist natürlich nicht rein. Je besser man die Wärme der Röstgase ausnutzt, um so leichter wird man etwas Flugstaub mitnehmen.

Nach dem Vorstehenden hat man sich folgendes Bild von einer Kammersäurefabrik zu machen:

Luft ⟶ Brenner mit Flugstaubkammer ⟶ Glover-Turm ⟶ Kammersystem ⟶ Gay-Lussac-Turm ⟶ Schornstein.

Durch das Ganze geht ohne Unterbrechung ein Strom atmosphärischer Luft, und nirgends ist eine Absperrung, sofern nicht grade ein Wechsel der Apparate vorzunehmen ist oder sonst ein besonderer Grund vorliegt. So arbeitet man mit Gasen, die z. B. in Sizilien große Verödung anrichten, bei uns ohne Belästigung. Der Apparat ist verwickelt, die Arbeit mit ihm aber billig, weil man hauptsächlich nur Wasserdampf und Luft gebraucht.

Aus dem Prozesse geht, wenn er mit Kies betrieben wird, eine unreine und jedenfalls eine durch Wasser verdünnte Säure hervor. Je nach der Art des Arbeitens ist das spezifische Gewicht 1,5—1,7. Solche Säure ist nun für viele Zwecke als solche zu gebrauchen, für manche zu konzentrieren, für einige zu reinigen. Daher bleiben die beiden letzteren Vorgänge näher zu bezeichnen.

Reinigung der Schwefelsäure.

Da die in der Schwefelsäure, welche unten aus dem Glover-Turm abläuft, etwa enthaltenen Oxyde des Stickstoffs den Angriff auf Metall heftiger machen, als er von reiner Säure ausgeübt wird, so ist die

Entfernung dieser Beimengungen für die meisten Benutzungen ebenso wesentlich wie die Wiederbenutzung dieser Stickstoffoxyde im Betriebe.

Man prüft also, ob diese Oxyde aus der Schwefelsäure wirklich entfernt sind, z. B. mit Diphenylamin. Ergibt sich hierbei durch die Blaufärbung ein Gehalt von Oxyden, so können diese durch Ammoniak oder Ammoniumsulfat fortgeschafft werden; in allen Fällen tritt dadurch eine Reduktion der Stickstoffoxyde zu Stickstoff ein, denn es ist z. B.:

$$\underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{3\,NO_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} = \underset{\text{Stickstoff}}{7\,N} + \underset{\text{Wasser.}}{6\,H_2O}$$

$$\underset{\text{Nitrosulfosäure}}{SO_5NH} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Als feste Verunreinigungen der aus Kiesen hergestellten Kammersäure kommen in Betracht: Blei-, Eisen-, Arsen-, seltener: Selen- oder Thalliumverbindungen.

Die Entfernung der Arsenverbindungen ist für viele Zwecke erforderlich und wird am einfachsten durch Schwefelwasserstoff bewirkt. Man läßt dazu die Säure oben in einen Fällturm eintreten, sorgt für feine Verteilung und führt von unten Schwefelwasserstoff entgegen. Durch diese Behandlung wird auch das etwa vorhandene Stickstoffperoxyd entfernt, und findet daher vor der Konzentration die eine oder die andere Behandlung fast immer statt.

Nach einem neueren Verfahren wird das Arsen auch durch Benzol entfernt; z. B. wird Säure, die 0,1 % Arsen enthält, mit 0,6 % Salzsäure versetzt und dann mit Benzol geschüttelt. Die Arsenverbindung geht in letzteres über.

Die Freiheit von Blei und Eisen bis auf die letzten Spuren wird seltener verlangt; um diese zu erzielen, bleibt nur übrig, die Säure zu destillieren, und wenn Reinheit im allgemeinen erforderlich ist, so tut man besser, nach dem Kontaktverfahren hergestellte Säure zu benutzen.

In einzelnen Fällen wird auch davon Gebrauch gemacht, daß das reine Monohydrat, SO_4H_2 aus konzentrierter Schwefelsäure ausfriert. Dazu ist aber eine mit Eismaschinen herzustellende Kälte von 22° C nötig, und man muß diese im Sommer etwa 18 Stunden lang wirken lassen, damit man nachher die übrige Flüssigkeit von den Kristallen trennen kann. Die letzteren sind dann sofort in den zum Versand bestimmten Gefäßen zu bergen, um sie vor Wasser zu schützen.

Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfat ist also die übliche Reinigung. Ausfrierenlassen bedeutet außer der Reinigung auch Konzentration. Gewöhnlich aber versteht man unter Konzen-

tration der Kammersäure die Verstärkung der Säure durch Austreiben von Wasser in der Hitze. Dieser Betrieb zerfällt in zwei Abschnitte:

1. Konzentration von 50—60,° Bé (1,5—1,7 spezifisches Gewicht)
2. „ „ 60—66° „ (1,7—1,84 „ „).

Sie findet durch Austreiben von Wasser bei Temperaturen von 130 bis über 330° statt. Man kommt somit dem Siedepunkt der Schwefelsäure 338° nahe, obwohl nie eine Destillation eintritt.

Dabei fragt es sich, welches Material der heißen Säure am besten widersteht, und da findet man für den ersten Abschnitt wieder Blei am besten. Mit Blei ist der Glover-Turm ausgefüttert, in welchem ein Teil der Kammersäure bei 130° C auf das spezifische Gewicht von

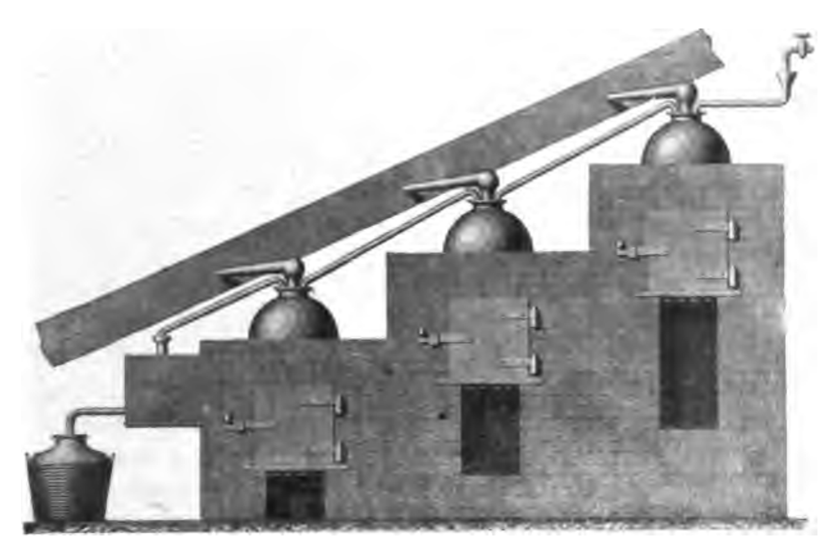


Fig. 19. Glasretorten für Schwefelsäure.

1,7 gebracht wird; aus Blei bestehen auch die Eindampfpfannen, Schlangen, deren man sich sonst bedient. Dabei ist die Erfahrung gemacht, daß nicht grade das reinste, weiche Blei am besten widersteht, sondern antimonhaltiges, hartes.

Blei für diese Zwecke ist also etwas anderes als Blei für Bleiweiß, wie denn überhaupt in der Technik alles dem Verwendungszweck entsprechend ausgesucht wird.

Die Heizung der Bleipfannen kann in der sonst üblichen Weise durch oberschlächtiges Feuer erfolgen, d. h. durch Heizgase, die über die Flüssigkeit streichen und Wasserdampf aufnehmen. Da jedoch leicht Verunreinigung durch die Heizgase bewirkt wird, ist es vor-

zuziehen, Schlangen aus Blei, die mit überhitztem Dampf beschickt werden, in die Schwefelsäure einzulegen. Sie müssen natürlich genau auf ihre Dichtigkeit kontrolliert werden.

So entsteht die zweite bezeichnete Art gebräuchlicher Schwefelsäure, die Pfannensäure.

Es folgt die Konzentration von 60° auf 66° Bé.

Der Angriff auf Blei wird bei zunehmender Stärke und Erhitzung der Säure so stark, daß ein anderes Material gewählt werden muß. Diese Aufgabe ist nicht in abschließender Weise gelöst. Zuerst griff man zu den bei Arbeit im kleinen Maßstabe üblichen Materialien, Glas und Platin. Beide reichen aber für den Betrieb im großen nicht aus.

Glasretorten sind allerdings leicht in passender Weise zusammenzustellen. Ihre Einrichtung ist einfach, wie die vorstehende Figur 19 erkennen läßt.

Durch den weiten Hals der Retorten ziehen die beim Erhitzen bis nahe an den Siedepunkt der Schwefelsäure gebildeten, natürlich stark sauren Dämpfe in den Sammelbehälter ab, um wieder in den Bleipfannen verarbeitet zu werden, während das Produkt der Konzentration durch dünne Rohre, die als Heber wirken, abgezogen wird.

Die Erhitzung wird eine stufenweis zunehmende und damit die Arbeit eine kontinuierliche, wenn man mehrere Retorten in geeigneter Weise verbindet, so daß die letzte am stärksten erhitzt wird. Dabei werden die Glasgefäße aber mürbe und müssen deshalb alle sechs Wochen erneuert werden, wenn man sich nicht den Zufälligkeiten des Bruches aussetzen will. Man braucht also erstens viel Glas und zweitens viel Brennstoff, weil Glas ein schlechter Wärmeleiter ist.

Auch die Benutzung von Platin in solchen Mengen, wie sie für Kessel erfordert werden, ist nicht wohl durchführbar. Die Platinapparate sind zunächst nach dem Muster der Glasretorten gebaut worden, mit Helm, der die Dämpfe abführt, und Heber für die konzentrierte Säure.

Dann ist man auf Pfannen aus Platin übergegangen (siehe Figur 20), weil diese eine günstigere Heizfläche bieten, und zwar stellt man je zwei solcher Pfannen, die nur eine niedrige Schicht von Säure fassen, zusammen, so daß die Verdampfung in zwei Abschnitten, aber kontinuierlich erfolgt, ohne Überfüllen der Säure, welche fortwährend von den Bleipfannen zufließt.

Die erste Platinpfanne, welche die Säure aufnimmt, hat gewellten Boden und nur ein Bleidach mit Öffnungen, aus denen Wasserdämpfe entweichen, während die geringen Mengen mitgerissener Säure sich

daran niederschlagen und zurückfließen. In der zweiten Platinpfanne, welche ebensolchen Boden hat, steigt erst die Temperatur so hoch, daß die Dämpfe belästigende Mengen von Schwefelsäure mitführen. Diese Pfanne ist daher mit Helm versehen und gibt die Dämpfe an einen Kühlapparat ab. Die im Kühlapparat kondensierte Säure kehrt in die Bleipfannen zurück. Die Platinpfannen können auch runde, flache Schalenform haben.

Nun hat Platin aber eine starke Preissteigerung erfahren, wozu der Umstand beiträgt, daß das seltene Metall nicht bloß dem Chemiker dient, sondern für elektrische Glühlampen viel gebraucht wird, und daß die elektrotechnische Benutzung im Zunehmen ist. Diese Preis-

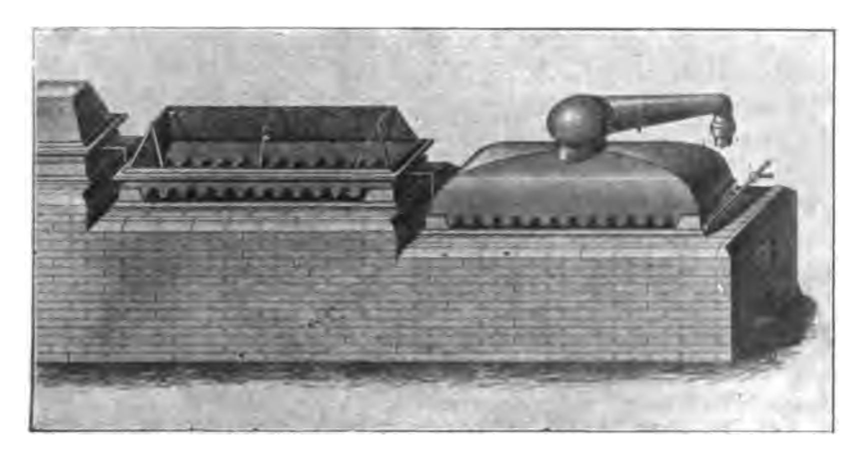


Fig. 20. Platinapparat für Schwefelsäure.

steigerung läßt sich sehr einfach bezeichnen, weil die Produktion stark lokalisiert ist. Rußland liefert etwa 95 % des in der Welt verbrauchten Platins, und dort kostete ein Pud im Jahre 1869 noch 1600 Rubel, im Jahre 1905 schon 19000 Rubel, während man doch sonst im Laufe der Zeit Verbilligung erwartet.

Deshalb muß man suchen, für große Apparate von Platin abzugehen und, solange dies nicht gelingt, die vorhandenen Apparate so widerstandsfähig wie möglich zu machen. In letzterer Beziehung ist es von Wert, daß man die Abnutzung, welche reines Platin durch andauerndes Erhitzen mit Schwefelsäure erfährt, vermindert hat.

Dies geschieht einmal dadurch, daß man das Platin mit 10 % Iridium legiert, dann aber dadurch, daß man es mit Gold, welches auch in ganz dünner Schicht widersteht, überzieht. Da das Gold leichter schmilzt, so erhitzt man Platin auf den Schmelzpunkt des

Goldes, gießt das Gold auf und walzt nachher das mit Gold überzogene Platin zu dünnem Blech aus.

• Die Vergoldung ist wesentlich, wenn man wirklich bis zu 66° Bé geht. Begnügt man sich mit etwas weniger, wie es z. B. für Absorption von Anhydrid richtig ist, so hält Platin Jahre hindurch bei ununterbrochenem Betriebe.

Wichtiger sind die Resultate, die man bereits mit anderen Materialien für die Konzentrationsapparate erzielt hat. Zunächst ist für den allerletzten Abschnitt, d. h. für die Konzentration von 95 auf 100% Gußeisen verwendbar, weil eine Säure, die so wenig Wasser enthält, Eisen nur sehr wenig angreift, wenn die Luft nicht zutritt. Man benutzt gußeiserne Pfannen, welche sehr wenig Luft zutreten lassen, oder eiserne Rohre, die in einem auf 400° erhitzten Bleibade liegen. Allerdings werden auch diese nach einiger Zeit unbrauchbar, weil die Luft nicht ganz auszuschließen ist, infolgedessen Rostbildung, und dann weiterer Angriff eintritt.

Endlich haben sich gewisse Sorten von Lava, namentlich französische, als genügend widerstandsfähig erwiesen. Aus der Lava schneidet man Platten, kleidet Bleitürme damit aus und bringt im Innern durchlochte Lavaplatten an. Die Schwefelsäure rieselt dann nieder, während heiße Gase (gereinigte Generatorgase) entgegenströmen, und wird auf diese Weise konzentriert.

Im ganzen sind demnach die Schwierigkeiten der Reinigung und Konzentration der Kammersäure so groß, daß für Säuren über 60° Bé der Übergang auf das Kontaktverfahren für die meisten Zwecke gewiesen ist. Dieser wird auch durch die Transportverhältnisse begünstigt. Denn es ist billiger, die Säure ohne Wasser zu versenden und nachher so viel Wasser zuzugeben, wie für den einen oder anderen Zweck geeignet ist.

V e r w e n d u n g e n der Schwefelsäuren der allgemeinen Formel $SO_4H_2 + x H_2O$. Diese Säuren dienen in größtem Umfange den Prozessen der Aufschließung von natürlichen Produkten in der chemischen Großindustrie.

Als solche Produkte kommen in Betracht:

1. Chlornatrium und Chlorkalium, die zu Alkalisulfaten, zu Salzsäure usw. verarbeitet werden;

2. ebenso werden die Nitrate und Phosphate zerlegt, um Salpetersäure zu liefern und lösliche Phosphate zu bilden. Auch Aluminiumverbindungen werden mit Schwefelsäure behandelt, um lösliche Salze zu gewinnen — kurz, diese Säuren sind das allgemeine Mittel, welches man in der chemischen Großindustrie anzuwenden pflegt.



Deshalb hat man auch in fast allen Produkten dieser Industrie mit denjenigen Verunreinigungen zu rechnen, welche die Schwefelsäure von ihren Rohstoffen mit auf den Weg bekommt.

Wie wir nun sahen, daß alles Chlornatrium aus Meerwasser stammt, so kann man von den besprochenen Schwefelverbindungen, insbesondere von der Schwefelsäure ziemlich allgemein sagen: sie stammen ab von Schwefelmetallen. Das Schwefeleisen namentlich liefert den Schwefel und den Schwefelwasserstoff in der Natur, den Eisenvitriol und das Schwefeldioxyd, wie das Trioxyd und die Schwefelsäure im Fabrikbetriebe.

Die übliche Art der Darstellung von Kammersäure nun schließt Arsenverbindungen aus Kiesen nicht aus. Man findet daher solche Verbindungen in vielen weiteren Produkten. Daraus ergibt sich, daß man bei Untersuchungen, welche Arsen ergeben, besonders vorsichtig in der Schlußfolgerung sein muß. Das gefundene Arsen kann absichtlich in das untersuchte Objekt hineingebracht worden sein; Spuren von Arsen können aber auch von Präparaten, die mit Schwefelsäure hergestellt sind, herrühren, und das macht in gerichtlichen Fällen einen großen Unterschied.

Zum Beispiel wurde vor einiger Zeit in England Arsen in Bier nachgewiesen, und man schloß zunächst auf absichtlichen Zusatz. Die Sache erklärte sich aber in ganz natürlicher, freilich nicht zu entschuldigender Weise. Das Bier war durch Zusatz von Stärkezucker alkoholreicher gemacht worden, und der benutzte Stärkezucker war mit Hilfe arsenhaltiger Schwefelsäure hergestellt.

3. Außer der Kammersäure, Glover- und Pfannensäure kommt konzentrierte Schwefelsäure in vielen Industrien zur Verwendung und diese soll gereinigt sein. Es fragt sich aber natürlich, ob die Reinigung eine vollkommene war. Beispiele dafür sind die Benutzungen der Schwefelsäure für viele Nitrierungsprozesse, wo sie mit Salpetersäure gemischt wird; bei der eben erwähnten Verarbeitung von Stärke; bei Reinigung der fetten Öle und der Kohlenwasserstoffe; bei der Fabrikation künstlicher Farbstoffe; in der Metallindustrie.

Im ganzen sind es sehr verschiedenartige Benutzungen, sogar solche für Nahrungs- und Genußmittel. Demgemäß werden verschiedene Anforderungen an Reinheit wie an Stärke der Schwefelsäure gestellt.

Um einen Begriff von der Größe der Schwefelsäureproduktion zu geben, seien einige Zahlen angeführt. In Deutschland wurden im Jahre 1908 in 99 Fabriken mit 6800 Arbeitern 1 150 000 t Schwefelsäure hergestellt. Dazu wurden 684 000 t ausländischer, hauptsächlich

spanischer Kiese eingeführt und außerdem 430000 t inländischer Kiese und Blenden, besonders Zinkblenden, verarbeitet, abgesehen von den geringeren Mengen anderer Rohstoffe.

Fast die Gesamtmenge der Schwefelsäure, welche wir in diesem Umfange erzeugen, wird im Inlande verbraucht.

Die großartigste aller Verwendungen ist die zuerst bezeichnete. Es entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium Salzsäure und Natriumsulfat, zwei Verbindungen, welche praktisch von großer Bedeutung sind:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Chlorwasserstoff (Salzsäure)}}{2\,HCl} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}$$

Voranzustellen ist die

Salzsäure.

Chlorwasserstoff, welcher Chlor usw. liefert.

Eigenschaften: Die Salzsäure ist ein nach dem Verhältnis der Atomgewichte (1 : 35,5) 97 % Chlor enthaltendes Gas vom spezifischen Gewicht 1,26 (auf Luft gleich 1 bezogen). Es hat stechenden Geruch und ätzende Wirkungen. Infolge seiner großen Verwandtschaft zum Wasser bildet es an der feuchten Luft sofort eine nebelartige Verbindung, welche ebenfalls schwerer wie Luft ist; daher kommen leicht Schädigungen durch Salzsäure vor.

Wenn nämlich trockene Salzsäure aus einem Schornstein ins Freie tritt, so entstehen durch Wasseranziehung feine Tröpfchen, welche niederfallen, während trockene Gase in den weiten Räumen der Atmosphäre diffundieren, sofern sie nicht in Menge auftreten, wie bei Schwefeldioxyd erörtert wurde. Da nun die Salzsäurewirkungen auf die Vegetation deutlich sind, aber oft erst an Stellen auftreten, welche weit von dem Ursprungsorte entfernt sind, so hat dies besondere Aufmerksamkeit auf die Sulfatfabriken gelenkt und Anlaß zu Maßnahmen gegeben, auf welche nachher zurückzukommen ist.

Aus der Verwandtschaft der Salzsäure zum Wasser ist schon zu schließen, daß die Löslichkeit eine ungewöhnliche sein muß. 1 ccm Wasser nimmt 440 ccm Salzsäure bei 20° C auf. Die Absorption reiner Salzsäure ist daher lebhafter wie die des Schwefeldioxyds, selbst bei geringer Berührung.

Trotzdem bleibt richtig, was bei Schwefeldioxyd auseinandergesetzt wurde, nämlich daß diese Absorption sehr abhängig ist von den Verhältnissen. Bei der Salzsäure wird insbesondere der Einfluß, welchen die Vermengung mit Luft zur Folge hat, näher zu erörtern sein.

Eine konzentrierte Lösung von Salzsäure in Wasser hat das

spezifische Gewicht von 1,21. Es nimmt für jedes Prozent Salzsäure etwa um 0,005 ab, so daß man aus Tabellen z. B. ersieht:

Spezifisches Gewicht	Gehalt an Salzsäure
1,21	42,85 %
1,19	38 %
(noch »rauchende« Salzsäure)	
1,11	22 %.

Das Rauchen ist in diesem Falle so zu erklären, daß bei gewöhnlicher Temperatur Gas aus der Lösung entweicht und an der Luft Nebel bildet. Es ist also ein Zeichen der Stärke. Beim Erwärmen geben auch schwächere Lösungen gasförmige Säure ab, so daß man nicht in allen Fällen, etwa so wie bei Schwefelsäure, durch Erhitzen konzentrieren kann. Reine Lösungen sind farblos; gelblichgrüne Farbe deutet meist auf Eisen. Es gibt aber andere, wesentliche Verunreinigungen, die später noch anzugeben sind.

Vorkommen. Salzsäure ist ein Bestandteil der gasförmigen Ausströmungen der Vulkane. Infolgedessen findet sie sich auch in Quellen, die auf vulkanischem Gebiet entspringen. In geringer Menge, sehr verdünnt, ist Salzsäure ferner im Magensafte vorhanden. Diese spielt eine wichtige Rolle bei der Verdauung. Auf die Darstellung aber hat das erste ebensowenig Einfluß wie das zweite.

Darstellung. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium beginnt bei gewöhnlicher Temperatur:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} + \underset{\text{Natriumbisulfat.}}{NaHSO_4}$$

Das letztere Produkt, das sogenannte »Bisulfat«, hat als solches nur untergeordnete Bedeutung. Es geht auch aus anderen Betrieben, insbesondere aus der Zerlegung von Salpeter durch Schwefelsäure bei der Salpetersäuredarstellung hervor, und liefert das normale, brauchbare Sulfat erst nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumbisulfat}}{NaHSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

Diese bedingt aber viel höhere Temperatur wie die erstere Gleichung.

Den beiden Abschnitten der Salzsäureentwicklung ist der Apparat angepaßt. Er zerfällt, wenn man von Chlornatrium und Schwefelsäure ausgeht, in zwei Teile, die man unterscheidet als Pfanne und Muffel bzw. Kalzinierraum.

a) Die Pfannen sind gewöhnlich aus Gußeisen, in einzelnen Fällen, wenn die Verunreinigung des Sulfats durch Eisen vermieden werden soll — z. B. wenn Sulfat für farbloses Glas gemacht wird —,

aus Blei; also stets aus Metall und für geringe Erwärmung vorgerichtet.

Sie werden mit 750—800 kg Chlornatrium, d. h. denaturiertes Steinsalz, und der für den ganzen Vorgang berechneten Menge Schwefelsäure beschickt. Diese ist etwa 59° Bé stark, also aus Kammersäure durch den ersten Abschnitt des Konzentrationsprozesses mit Leichtigkeit herzustellen.

Mit solcher Säure beginnt die Einwirkung sofort; sie wird durch die Wärme abziehender Heizgase unterstützt.

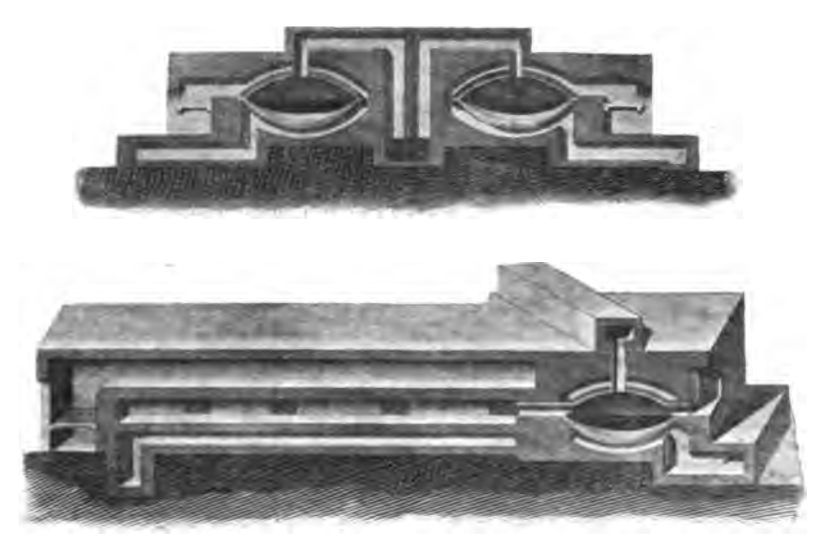


Fig. 21. Pfannen und Kalzinierraum für Salzsäure.

Der Vorgang kommt dadurch nur wenig über den ersten Abschnitt hinaus, höchstens bis zu zwei Drittel des Ganzen. Nach etwa $2^1/_2$ Stunden hat man ein Gemenge trockener Salze, Bisulfat und Chlornatrium, welches übergekrückt wird in den

b) Kalzinierraum. Dies ist eine langgestreckte Muffel, welche geheizt wird. Das Salzgemenge bleibt darin, solange Salzsäure entweicht.

Es werden, da dies nicht lange währt, wenn der Raum heiß ist, täglich etwa acht Chargen gemacht, wobei man fortwährend zwei Ströme von Gas, welches Salzsäure enthält, bekommt. Diese Ströme sind in jeder Beziehung verschieden.

Wenn man täglich 4000 t Chlornatrium verarbeitet, erhält man:

1. etwa 4500 cbm, also wenig, Pfannengase, deren Gehalt zwar stark wechselt, aber durchschnittlich auf 20% Salzsäure angenommen werden kann, so daß diese leicht von den Bestandteilen der Luft durch Absorption zu trennen sind;

2. etwa 30000 cbm, also viel, Muffelgase, die nur etwa 2% Salzsäure und viel Verunreinigungen enthalten, weil bei der höheren Temperatur auch Zersetzungen des Bisulfats eintreten.

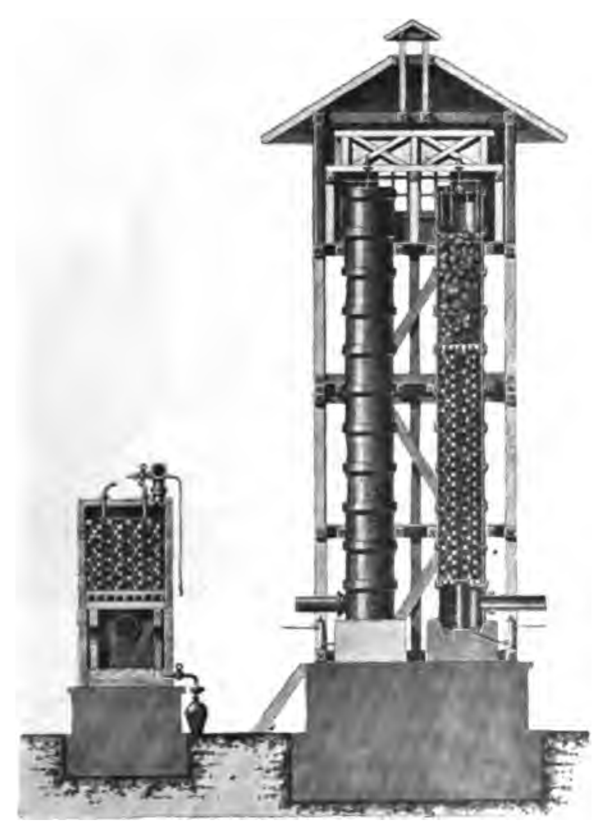


Fig. 22. Turm für Salzsäure.

Je unreiner nun ein Gasstrom ist, um so schwieriger wird die vollständige Absorption eines Bestandteils. Während reine Salzsäure auch bei mangelhafter Berührung gut von Wasser aufgenommen wird, erfolgt dies viel langsamer, wenn Luft beigemengt ist. Schon beim Verhältnis von 2 Salzsäure zu 1 Luft dauert es Stunden.

Also kommt bei Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten zweierlei in Betracht: erstens der Apparat, der, wie früher erläutert

wurde, die nötige Berührung herstellt, und zweitens der Reinheitszustand des zu absorbierenden Gases. Man hütet sich deshalb bei der Salzsäure, die beiden Ströme zu vereinigen. Man würde dann für das Ganze die Schwierigkeit haben, die bei dem letzten Dritteil nicht zu vermeiden ist. Somit ist die Einrichtung weniger einfach, als man denken sollte; es gehören zwei Rohrleitungen und zwei besondere Absorptionsapparate zu jeder Salzsäureentwicklung, entsprechend den Pfannen und Muffeln.

Aber auch die Arbeit mit diesen Apparaten hat viel Erörterung veranlaßt. Natürlich macht es bei der großen Löslichkeit der Salzsäure in Wasser keine Schwierigkeit, sie zu absorbieren, wenn man

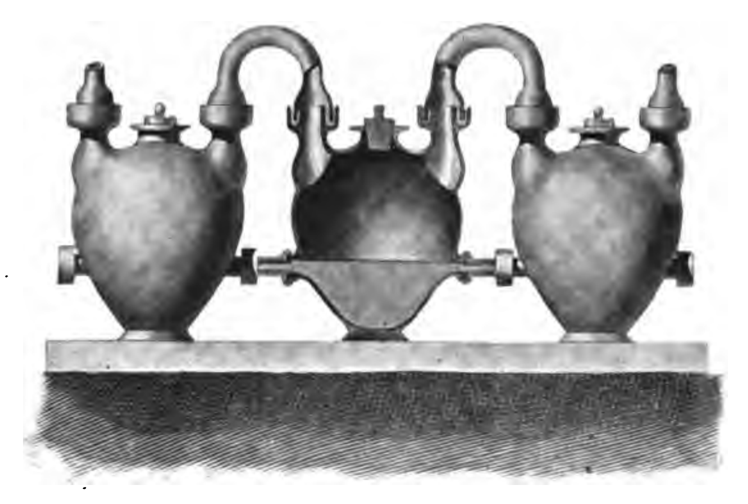


Fig. 23. Krüge für Salzsäure.

Türme aufstellt, die reichlich mit Wasser berieselt werden, so daß die Säure dem Gasstrom entzogen wird.

Die von solchen Türmen abfließende Salzsäure ist aber, der Natur der Sache nach, dünn, und da man dünne Lösungen nur durch kostspieliges Abdampfen verstärken kann, so haben dieselben sehr wenig Wert, oft gar keinen. Aus diesem Grunde sucht man gleich starke Lösungen zu machen, und da wiederum starke Lösungen an der Luft rauchen, d. h. leicht Salzsäure an den Luftstrom abgeben, so führt dies bald dazu, die Vegetation der Umgegend zu schädigen und Klagen hervorzurufen. Infolgedessen wird die Salzsäurekondensation, die bei oberflächlicher Betrachtung einfach zu sein scheint, für denjenigen, der sie befriedigend durchführen soll, recht schwierig.

Der Apparat, dessen man sich bedient, um starke Salzsäure zu machen, hat eine große Anzahl mit Zuleitung und Ableitung versehener Tonkrüge, die unten mit Wasser beschickt sind und durch welche der Gasstrom einen Schlangenweg zu beschreiben genötigt wird, über das Wasser hinstreichend. Eine Reihe solcher Krüge steht mit den Pfannen, die andere mit dem Pfannenraum in Verbindung; anderseits führen sie das Gas zu Absorptionstürmen. Diese Tonkrüge sehen äußerlich wie Woulffesche Flaschen aus, unterscheiden sich aber davon, weil keines der Rohre eintaucht, also dem Grundsatze entsprochen ist, nirgends eine Absperrung zu machen, wie Figur 23 zeigt.

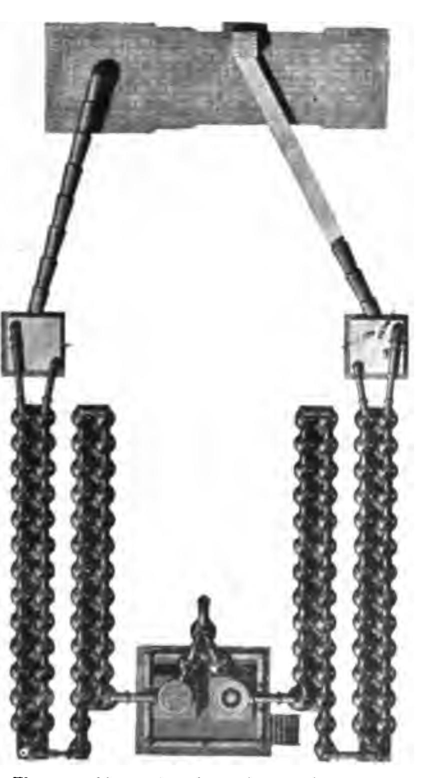


Fig. 24. Absorption der Salzsäure im ganzen.

Die Zusammenstellung vieler Gefäße in dieser Art hat nur den Zweck, dem Gasstrome einen Schlangenweg vorzuschreiben und die Berührung mit dem Wasser wirksamer zu machen.

In solchem Apparat kann man leicht konzentrierte Salzsäure herstellen; man braucht nur den Gasstrom lange genug zuzuleiten und die Säure mit dem Aräometer zu prüfen. Aber wenn sich die Säure dem Sättigungspunkte nähert, wird der Gasstrom nicht mehr von Salzsäure befreit; man darf ihn nicht ohne weiteres entlassen.

Hiernach sind weder die Absorptionstürme noch diese Systeme von Krügen allein genügend. In den Türmen kann man alle Salzsäure absorbieren, indem man ein schwaches Produkt erhält. Das entspricht nicht dem Interesse der Fabrik. In den Tonkrügen kann man starke Salzsäure machen, indem man einen Luftstrom, der noch Salzsäure enthält, am Ende austreten läßt. Das entspricht nicht den berechtigten Forderungen der Nachbarschaft.

Somit ist die erste Folge, daß man beide Apparate miteinander verbindet und ein ziemlich verwickeltes System der Absorption herstellt, wie Figur 24 erkennen läßt.

Man macht dann in den Türmen schwache Salzsäure von etwa 8° Bé mit dem spezifischen Gewicht 1,059 und benutzt diese, um die Krüge zu beschicken, wie es sonst mit Wasser geschehen würde. Natürlich erfolgt auch dies nach dem Prinzip des Gegenstroms. Das Wasser fließt auf die Türme, d. h. an die Stelle, wo der Gasstrom nur noch wenig Salzsäure enthält. Die starke Lösung wird an dem anderen Ende der Reihe von Krügen abgezogen, und dort tritt der Gasstrom ein, der viel enthält, also leicht abgibt.

Auf diese Weise läßt sich allen Anforderungen entsprechen, aber doch nur mit besonderer Aufmerksamkeit, Regelung des Wasserzuflusses usw.

Die gewöhnliche Stärke der Salzsäure ist 20—21° Bé mit 32% Salzsäure. Es wird aber auch solche von 38% verlangt, und diese ist schon schwierig herzustellen, ohne salzsäurehaltiges Gas in die Luft zu entlassen.

Da überhaupt das Interesse der Fabrik eigentlich zu der letzteren als der einfachsten Lösung der Schwierigkeit führt, so hat die Salzsäure den ersten Anlaß zu besonderen Gesetzen, die sich auf chemische Betriebe beziehen, gegeben, wie gleich zu erörtern ist.

Zunächst sind noch folgende neuere Prozesse und damit zusammenhängende Eigentümlichkeiten des Produkts zu erwähnen.

In gleicher Weise wie Chlornatrium wird Chlorkalium durch Schwefelsäure zersetzt und liefert Salzsäure.

Versuche, das Chlorcalcium, mit dessen Bildung der Ammoniaksodaprozeß abschließt, in gleicher Weise zu verwerten, haben keinen Erfolg gehabt, weil die Reaktion in hohem Grade endothermisch ist und eine außerordentlich große Zufuhr von Wärme erfordert. Dagegen läßt sich Chlormagnesium in anderer Weise zerlegen. Dies ist von Wichtigkeit, weil dieses Salz in großer Menge bei der Darstellung von Chlorkalium aus den Staßfurter Salzen entsteht.

Chlormagnesium zersetzt sich in der Hitze nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Magnesia}}{MgO} + \underset{\text{Salzsäure.}}{2\,HCl}$$

Schwierigkeit bietet dabei wesentlich die richtige Ofeneinrichtung. Die Hitze muß allmählich zur Wirkung kommen; man führt also die zu brennende Masse in muffelartigen Räumen den Heizgasen entgegen (unter Umschaufeln). Die Art der Aufnahme der Salzsäure ist dieselbe und bietet die gleiche Schwierigkeit.

Die Beschaffenheit derselben aber hat Vorzüge vor der mittelst Schwefelsäure hergestellten; sie ist frei von Arsen- und anderen Ver-

bindungen, welche in der letzteren fast immer vorkommen. Die letztere erhält in der Regel Chlor, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Chlornatrium, Natriumsulfat, Arsenverbindnngen, zuweilen auch Selen.

Zur Reinigung wird destilliert, und zwar so, daß man das erste Destillat, welches Chlor und Schwefeldioxyd enthält, beseitigt und einen Rückstand in der Retorte läßt, also nur den mittleren Teil als Salzsäure aufnimmt.

Anwendungen. Die Salzsäure dient zur Herstellung von Chlor und Chlorkalk, sofern diese nicht durch elektrolytische Prozesse gewonnen werden; außerdem zum Beizen und für metallurgische Prozesse; ferner für Metallchloride, sowie für Salmiak, salzsaures Anilin und andere Produkte der Teefarbenfabrikation. Dazu kommen zahllose Anwendungen in kleinerem Maßstabe.

Der Einfluß der Salzsäure auf die Umgebung der Fabriken hat zur Regelung des Verhältnisses „chemischer Fabriken" zu ihrer Nachbarschaft wesentlich beigetragen. Der Betrieb der Salzsäurefabrikation hat in früherer Zeit, besonders in England, eine Wirkung auf die Umgebung ausgeübt, wie die Schwefelgewinnung in Sizilien.

Da es bei stark entwickeltem Sulfatbetriebe im Interesse der Fabriken lag, Salzsäure durch den Schornstein zu entlassen, und diese Salzsäure die Eigentümlichkeit hat, Nebel zu bilden, um schließlich in Gestalt feiner Tröpfchen wieder zu Boden zu fallen, so ergab sich im Laufe der Jahre ein derartiger Einfluß auf die Vegetation der Umgebung, daß z. B. die Gegend zwischen Manchester und Leeds, wo die Salzsäurefabrikation in größtem Umfange stattfindet, mit Recht die Bezeichnung „black country" erhielt; die Bäume wurden schwarz, weil die Vegetation erstarb.

Auch das Entlassen dünner Salzsäure in die Flüsse machte sich so bemerklich, daß schließlich das öffentliche Interesse eine Regelung der Sache verlangte, nachdem beispielsweise festgestellt war, daß eine einzige große Fabrik jährlich etwa eine Million Kilogramm Salzsäure in der einen oder anderen Weise in die Luft oder in die Bäche entließ.

Da man in England solchen Dingen gegenüber nicht so resigniert ist wie in Sizilien, so kam 1863 der „alcali act" zustande, ein Gesetz, welches sich auf die „alcali works", d. h. die Fabriken, in welchen Alkalien und zugleich Salzsäure gemacht werden, bezieht. Es schreibt vor, daß alle Fabriken, welche Salzsäure entwickeln, wenigstens 95% der Säure absorbieren und zurückbehalten müssen, während sie höchstens 5% entlassen dürfen.

Daran mußte sich eine besondere Kontrolle anschließen, und es

folgten, da dieses Gesetz nur auf Salzsäure paßt, eine Reihe Spezialvorschriften ähnlicher Art.

England ist mit der Regelung dieser Fragen vorangegangen und hat gezeigt, daß es Mittel gibt, das öffentliche Interesse mit dem Betriebe chemischer Fabriken in Einklang zu bringen. Dabei darf man natürlich nicht Unmögliches verlangen; in diesem Falle nicht 100, sondern 95 % usw.

In anderen Staaten hat man vorgezogen, diese Verhältnisse in allgemeinerer Weise zu regeln. So gibt es in Frankreich eine allgemeine Verordnung über „établissements nuisibles et dangereux", und bei uns findet der § 16 der Reichs-Gewerbeordnung vom 20. Juni 1869 (vom Norddeutschen Bunde übertragen) auf alle „chemischen Fabriken" Anwendung.

Dadurch ist bestimmt, daß die chemischen Fabriken besonderer Genehmigung bedürfen, ehe sie in Betrieb kommen. Bei dieser von seiten der Regierung erfolgenden Genehmigung wird im einzelnen vorgeschrieben, was bezüglich der Salzsäure oder irgendeiner anderen Fabrikation, die der Umgegend lästig werden kann, zu geschehen hat.

Man findet, daß schließlich alle derartigen Übelstände zu beseitigen sind; allerdings ist es häufig erforderlich, die geeigneten Maßnahmen, die nicht immer im Interesse der Fabriken liegen, zu verlangen. Daher haben unsere chemischen Fabriken gewisse Genehmigungsbedingungen.

Diese sind nach Lage der Sache und der Örtlichkeit festgestellt und geben genau an, was mit Rücksicht auf die Nachbarschaft zu geschehen hat, z. B. also, wie die Kondensation der Salzsäure zu leiten ist.

Die Feststellung und Kontrolle der Bedingungen erfolgt durch Sachverständige, in besonderen schwierigen Fällen und bei Beschwerden durch höhere Instanz.

Jetzt macht die Salzsäure nicht mehr so viel Schwierigkeit wie früher, weil das Chlor zum großen Teil auf elektrolytischem Wege aus Chloralkalien gewonnen wird. Dagegen kommen immer neue Betriebe hinzu.

Die Versendung der Salzsäure wird natürlich vermieden, wenn sie nicht nötig ist, weil hierzu immer Glas- oder Tongefäße erforderlich sind. Eiserne Gefäße, in denen man Schwefelsäure versendet, werden von Salzsäure zu stark angegriffen.

Die Fabrikation der Salzsäure gibt die Regeln für die Darstellung anderer Wasserstoffsäuren an die Hand. Das hier Gesagte gilt also *mutatis mutandis* für Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff usw. Natürlich kommen jedesmal *mutanda* in Betracht.



Jetzt z. B. wird Fluorwasserstoff aus Fluorcalcium und Schwefelsäure gemacht — nicht in dem Umfange wie Salzsäure, aber doch in größerem Betriebe. Man braucht erstens die Säure wegen ihrer Wirkung auf Kieselsäure, also zum Entkieseln des Rohrs, welches für Stuhlgeflecht dient. So sollen z. B. in einem einzigen Jahre 400 000 kg Flußsäure verbraucht worden sein, um Stuhlrohr von den Sundainseln geschmeidiger, weniger brüchig zu machen. Flußsäure wird ferner in erheblichen Mengen zum Ätzen des Glases benutzt. Auch wird Fluorchrom und Fluorantimon hergestellt, beides Präparate, die in der Färberei Anwendung finden.

Fluorwasserstoff tritt übrigens auch als Nebenprodukt auf, sowohl bei der Verarbeitung von Phosphoriten, als bei Darstellung einzelner Glassorten. Oft ergibt sich dabei die Notwendigkeit, das Gas zu absorbieren.

Wenn sich solche Aufgabe stellt, so findet sich dafür das Schema im Betriebe der Salzsäurefabrikation. Die etwaigen Veränderungen ergeben sich aus den Eigenschaften des neuen Präparates.

Fluorwasserstoff ist giftig; um so mehr kommen alle die Einrichtungen in Betracht, welche das Entweichen von Dämpfen und Ablassen dünner Lösungen betreffen.

Die Bedingungen, die für den Betrieb einer Fluorwasserstoffabrik zu stellen sind, werden naturgemäß strenger als die für Chlorwasserstoff üblichen. Sie sind ebenso abhängig von den Eigenschaften der Substanz, wie alles übrige.

Die Herstellung von Chlor, Chlorkalk und Chloralkalien, die sehr großem Bedarf zu entsprechen hat, ist nun an Salzsäure anzuschließen, jedoch mit der Bemerkung, daß Salzsäure nicht das einzige Ausgangsmaterial ist. In vielen Fällen greift man auf Chlornatrium zurück, und besonders zieht man Chlorkalium mit heran, so daß später darauf zurückzukommen ist.

Chlor ($Cl = 35,37$).

Eigenschaften. Chlor ist ein gelblichgrünes Gas mit dem spezifischen Gewicht 2,45 und erstickender Wirkung. Es wird durch starke Kälte oder erhöhten Druck zu einer gelblichen, beweglichen Flüssigkeit verdichtet, und zwar:

bei — 35° unter Atmosphärendruck,
„ 0° durch 6 Atmosphären,
„ + 12,5° durch 8,5 Atmosphären usw.

Das flüssige Chlor siedet bei — 33,6°.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen greift Chlor fast alle anorganischen und organischen Stoffe an; jedoch nur, weil gewöhnlich Wasser zugegen ist. Die Wirkung trocknen Chlors beschränkt sich auf eine geringere Zahl von Fällen. Es substituiert wohl Wasserstoff organischer Stoffe und übt dadurch seinen Einfluß aus; aber es greift Metalle nur in bestimmten Fällen an und „oxydiert" als solches nicht.

Das Eisen z. B. ist gegen vollkommen trockenes Chlor so beständig, daß man letzteres in eisernen Behältern verflüssigen und aufbewahren kann.

Die gewöhnliche, bei fast allen Metallen beobachtete Wirkung kommt durch naszierenden Sauerstoff zustande, weil in der Kälte Chlor mit Wasser in Wechselwirkung tritt:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Salzsäure.}}{2\,HCl}$$

Ein Beispiel dafür bietet das Verhalten organischer Farbstoffe, welche als solche durch trocknes Chlor nicht verändert werden; sie werden gebleicht, wenn man Wasser zubringt.

In augenfälliger Weise ist diese Wirkung durch Wasser bedingt. Außer dem naszierenden Sauerstoff kommt dabei auch Salzsäure zur Wirkung. Diese erstreckt sich auf die meisten organischen Farbstoffe, z. B. auch auf Indigo. Dabei wird man an die Bleichwirkung des Schwefeldioxyds, die als eine schonende und häufig wieder aufzuhebende erkannt wurde, erinnert.

Von der Wirkung des Chlors ist zu sagen, daß sie stark und endgültig ist. Obwohl es viele Mittel gibt, welche dem Chlor entgegenwirken, sogenanntes Antichlor, so wird durch deren Anwendung die durch Chlor zerstörte Farbe doch nicht wieder hervorgerufen.

Das Chlor als Bleichmittel ist also von dem Schwefeldioxyd wohl zu unterscheiden, erstens dem Wesen nach: es oxydiert, während Schwefeldioxyd reduziert, und zweitens im Erfolg, wie die Versuche der Wiederherstellung der Farbe stets ergeben.

Es ist also nicht wunderbar, daß es auch Stoffe gibt, welche durch die Einwirkung des Chlors gefärbt werden, weil die Oxydation diesen Erfolg hat. Weiße Seide, weiße Federn werden gelblich und unschön; die meisten tierischen Stoffe werden in dieser Weise durch die Einwirkung des Chlors und des Wassers, die immer die Einwirkung von Salzsäure und Sauerstoff zugleich bedeuten, verändert.

Dagegen widersteht dieser etwas verwickelten Einwirkung, soweit es eben erforderlich ist, die Zellulose. Deshalb bleicht man Papierstoff, entfärbt man Leinen, Baumwolle usw. mit Chlor — kurz, das letztere ist ein allgemein bekanntes und vortreffliches Bleichmittel für

viele Rohstoffe; nur muß die im ganzen stark eingreifende Wirkung nicht übertrieben werden. Wie nun die animalischen Stoffe angegriffen werden, so stört das Chlor auch pflanzliches und tierisches Leben. Die Organismen werden um so eher zerstört, je kleiner sie sind. Daher „desinfiziert" man mit Chlor, indem man Pilze und Bazillen zerstört, also Fäulnisprozesse unterbricht.

Die Löslichkeit im Wasser ist gering:

1 Volumen Wasser löst bei 10°: 5,5 Volumina Chlor
1 „ „ „ „ 20°: 2 „ „

also kaum etwas im Vergleich mit Salzsäure.

Von dieser Lösung kann man auch deshalb nicht viel Gebrauch machen, weil allmählich die obige Wirkung des Chlors auf Wasser Platz greift und daher alte Lösungen überhaupt nicht mehr wirken.

Jedoch verbindet sich das Chlor mit Kalk und Alkalien zu Verbindungen, welche leicht wieder Chlor abgeben und deshalb überall zur Verwendung gebracht werden können. Diese bilden bis jetzt die beste Verwendungsform, da der allgemeinen Benutzung flüssigen Chlors noch Bedenken entgegenstehen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist die durch direkte Aufnahme des Chlors durch Kalk entstehende, der Chlorkalk.

Die Darstellung des Chlors schließt daher gewöhnlich mit Aufnahme des Gases durch Kalk ab. Dieser Hinweis möge hier genügen; die Eigenschaften der entstehenden Produkte folgen an geeigneter Stelle.

Die Chlordarstellung aus Salzsäure wäre sehr einfach, wenn man Sauerstoff anwenden könnte. Dieser liefert beim Erhitzen mit Kontaktsubstanzen leicht Chlor, und zwar braucht man nur 22 Teile Sauerstoff zur Zersetzung von 100 Teilen Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

welche wieder zeigt, daß solche Vorgänge der Umkehr fähig, also sehr von den Umständen abhängig sind.

Wir hatten ja eben das Umgekehrte:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\,HCl}$$

Den in hoher Temperatur stattfindenden Vorgang der Chlorbildung mit Hilfe von Luft möglich gemacht zu haben, ist das Verdienst von H. Deacon; dazu gehört eine geeignete Kontaktsubstanz und starke Erwärmung.

Die Substanz, welche in diesem Falle die Vermittlerrolle spielt, ist ein Kupfersalz. Wenn man ihre Rolle vergleicht mit derjenigen des

Platinasbests und der Salpetersäure bei der Schwefelsäuredarstellung, so tritt mehr Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Salpetersäure hervor: auch das Kupfersalz wird verändert und regeneriert. Zu der Regeneration gehört in diesem Falle Luft und Salzsäure.

Die wesentlichen Veränderungen sind: Abgabe von Chlor aus Kupferchlorid beim Erhitzen und Wiederherstellung des Chlorids aus der niederen Chlorstufe, etwa wie folgt:

I. $2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$
Kupferchlorid Kupferchlorür Chlor

II. $Cu_2Cl_2 + O = Cu_2OCl_2$
Kupferchlorür Sauerstoff Kupferoxychlorid

III. $Cu_2OCl_2 + 2\,HCl = H_2O + 2\,CuCl_2$
Kupferoxychlorid Salzsäure Wasser Kupferchlorid.

Da nun Luft und Salzsäure, beides Stoffe, welche für die Wiederherstellung des Kupfersalzes erforderlich sind, das Gemenge bilden, welches den Sulfatöfen entströmt, so fragt es sich, ob man diese Gase gleich benutzen, also die Schwierigkeit der Salzsäureabsorption umgehen kann, wenn man diese für Chlor verwenden will. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die von der Pfanne kommenden Gase zu benutzen sind, wenn man gewisse, gleich anzugebende Einrichtungen trifft. Die von dem Kalzinierraum kommenden Gase lassen sich aber nicht verwenden. Der Reinheitsgrad entscheidet also auch hier; die beiden Ströme der Salzsäureentwicklung können auch für diesen Zweck nicht vereinigt werden. Die aus dem Kalzinierprozeß hervorgehenden Nebenstoffe stören die Wirkung der Kontaktsubstanz auch hier. Diese wirkt zwar nicht wie das feinverteilte Platin in dem Anhydridverfahren, so daß der Staub, die bloße Wirkung fester Körper in dem Gasstrome, eine Störung veranlaßt.

Aber der Salzsäurestrom, der von den Kalzinierapparaten kommt, enthält, wie erwähnt, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure, welche natürlich auf das Kupfersalz einwirken. Dies findet um so leichter statt, als auch das Kupfersalz, um richtig zu wirken, fein verteilt, d. h. auf porösem Ton angebracht ist — in einer noch näher anzugebenden Weise. Also wird die Schwierigkeit der Absorption der Salzsäure durch diese Benutzung nicht beseitigt.

Auch die Verarbeitung der Pfannengase erfordert besondere Einrichtungen, um die Reaktion möglichst weit zu bringen. Auch diese wird niemals ganz zu Ende geführt; also hat man überschüssige Salzsäure aus dem Chlor zu entfernen und dabei Wasser anzuwenden, somit das Chlor feucht zu machen.

Im ganzen verläuft die Sache wie folgt. Man mischt dem von den Pfannen kommenden Salzsäurestrom mehr Luft zu, um die Reaktion

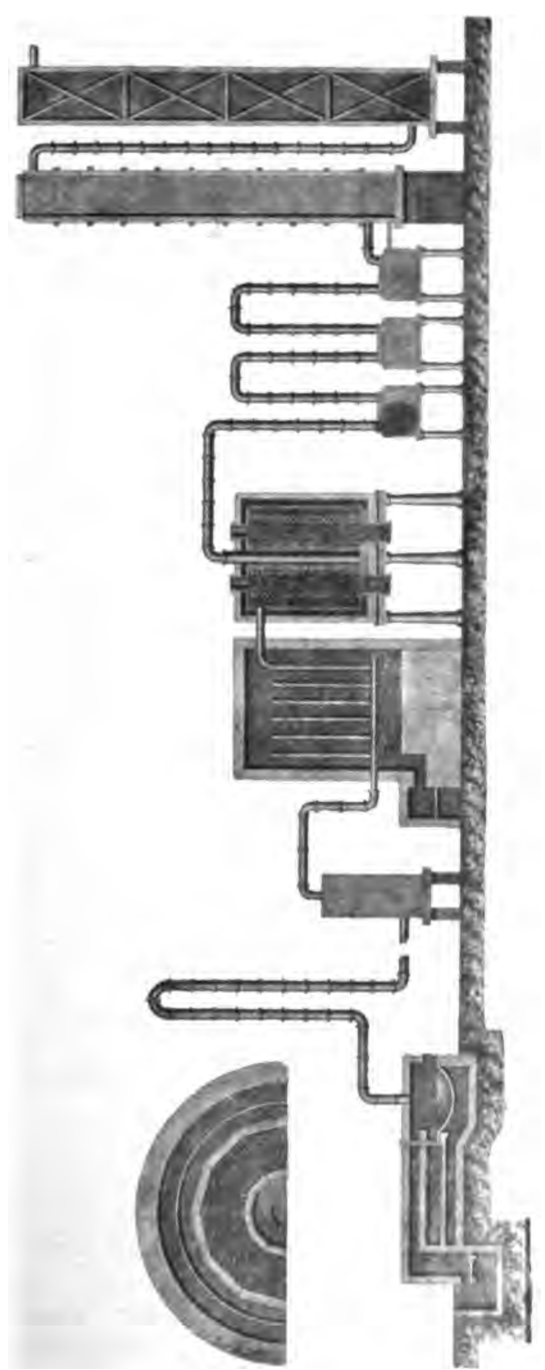


Fig. 25. Deaconapparat für Chlor

zu ermöglichen. Deshalb ist immer die Salzsäure zu bestimmen und danach der Luftzutrittt zu regeln.

Dieser gemischte Strom ist jedoch für die Reaktion zu feucht. Man muß ihm also zunächst die Hauptmenge des Wassers entziehen, indem man ihn durch ein langes, aufsteigendes Rohr und dann durch einen Koksturm leitet. In dem letzteren findet keine Berieselung statt; die Koks bewirken nur eine Verdichtung durch Oberflächenanziehung, also Trocknung ohne Chlorcalcium oder dergl.

Der durch solche Behandlung abgekühlte Gasstrom muß nunmehr auf etwa 400° vorgewärmt werden und tritt zu diesem Zwecke in einen Apparat, der aus mehreren erhitzten Röhren besteht, in den „Vorwärmer".

Erst dann folgt der Zersetzungsapparat. Es ist ein Turm von großem Querschnitt, der mit imprägnierten Brocken, kleinen Röhren oder Kugeln aus Ton, beschickt ist, und zwar tränkt man gewöhnlich mit einem Gemisch von zwei Teilen Kupfersulfat und drei Teilen Natriumsulfat, woraus dann unter dem Einflusse der Salzsäure poröses Kupferchlorid entsteht.

Nachdem die Reaktion stattgefunden hat, tritt aus dem Apparat ein Gasstrom aus, welcher Chlor, Wasser, Stickstoff, Sauerstoff und Salzsäure enthält, d. h. man hat neben Chlor den Überschuß der angewendeten Reagentien und Bestandteile der atmosphärischen Luft.

So ist es meistens bei den Vorgängen dieser Art; die gegebene Gleichung drückt wohl den Hauptvorgang aus, aber es ist immer mit Nebenstoffen zu rechnen. Man hat ein Rohprodukt und muß sich fragen, ob es als solches zu gebrauchen, oder wie es zu reinigen ist.

In diesem Falle muß für alle Zwecke die Salzsäure entfernt werden für die meisten auch das Wasser; dagegen schaden die Bestandteile der Luft nicht wesentlich.

Daß die Entfernung der Salzsäure aus einem Gasstrom nicht leicht ist, wurde schon gezeigt. Man braucht also bei dem Deacon'schen Verfahren immer den ziemlich verwickelten Apparat der Kondensation. Dabei wird natürlich der Gasstrom ganz naß; es eignet sich deshalb das Verfahren hauptsächlich, wenn nasses Chlor gebraucht wird.

Muß man trocknes Chlor haben, so sind andere Verfahren der Darstellung vorzuziehen.

Noch zum Deaconbetrieb gehört das Folgende.

Die Reaktion vollzieht sich zwischen den Bestandteilen eines Gasstromes und festen Stoffen; die Luft wirkt auf Kupferchlorür, die Salzsäure auf Kupferoxychlorid, welches immer wieder daraus entsteht. Diese festen Stoffe befinden sich an fester Stelle; man kann nicht durch Bewegung oder Verteilung oder durch Vermehrung, wie bei Salpeter-

säure zum Verlaufe der Reaktion beitragen, sondern muß dem Vorgange die nötige Zeit lassen. Dies führt von neuem auf das bei Schwefelsäure erwähnte Bedürfnis, die Geschwindigkeit des Gasstroms zu beurteilen bzw. zu messen. (Vgl. Seite 68.) Die Messung ist in vielen Fällen von Bedeutung; denn man kommt zu mangelhaften Ergebnissen, wenn man den Gasstrom zu schnell durch die Apparate führt, und es kann die Umkehr der Reaktion eintreten, wenn man ihn zu lange darin beläßt.

Für die Herstellung trocknen Chlors, d. h. für den Hauptbetrieb, kann nach dieser Klarstellung seiner Schwächen der Deacon-Prozeß nicht Befriedigendes leisten. Es wird, wie schon angeführt, in großem Maßstabe durch Elektrolyse der Chloralkalien gewonnen, wie später zu zeigen ist.

Hier kommt zunächst noch die an Salzsäure anknüpfende Methode, welche nicht Sauerstoff oder Luft, sondern feste Stoffe als Oxydationsmittel benutzt, in Betracht. Diese festen Stoffe sind die höheren Oxyde des Mangans, und man pflegt dies einfach zu bezeichnen durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Dabei ist zu bemerken, daß außer Manganhyperoxyd auch andere Oxyde des Mangans, und zwar meistens solche, die ein geringeres Oxydationsvermögen haben, benutzt werden.

Alle heißen „Braunstein". Dies ist ein Sammelbegriff für folgende Erze:

a) Pyrolusit (von πῦρ und λούω, weil er eisenhaltiges Glas im Feuer entfärbt) ist Manganhyperoxyd, MnO_2; er kristallisiert rhombisch, führt zu obiger Gleichung und enthält das Maximum von Sauerstoff, 37,2 %, an Mangan gebunden.

Ein Erz, welches der Formel MnO_2 entspricht, entwickelt nach der gegebenen Gleichung die Hälfte des in Form von Salzsäure zugeführten Chlors, während die andere Hälfte an Mangan gebunden wird. In welchem Maße sich diese Menge verringert, zeigt sich gleich bei dem folgenden Erz.

b) Braunit heißt auch Braunstein, entspricht aber der Formel Mn_2O_3 und enthält demgemäß nur 30,8 % an Mangan gebundenen Sauerstoff. Die Gleichung, die für die Chlorentwicklung maßgebend ist, zeigt, daß statt der Hälfte nur 1/3 des Chlors der Salzsäure frei wird. Man hat:

$$\underset{\text{Braunit}}{Mn_2O_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{6\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Manganchlorür}}{2\,MnCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$



So ist es mit allen hierbei verwendbaren Erzen. Die Menge des entwickelten Chlors hängt ab von der Menge des an Mangan gebundenen Sauerstoffs. Also folgen minderwertige Oxyde, z. B.:

c) Hausmannit, Mn_3O_4 mit 28,3 % Sauerstoff, gibt noch geringere Ausbeute (ein Viertel);

d) Manganit, $Mn_2O_3 + 2 H_2O$, Graubraunstein, enthält nur 28 % „wirksamen" Sauerstoffs;

e) außerdem kommen Erze der Formel $RMnO_3$, z. B. Psilomelan, zur Anwendung:

$$RMnO_3 + 6 HCl = Cl_2 + MnCl_2 + RCl_2 + 3 H_2O.$$

Den Wert aller dieser Braunstein genannten Erze bezieht man auf das beste Erz, das Manganhyperoxyd, indem man sagt z. B.: Braunstein von 60 % Hyperoxyd, d. i. ein Manganerz, von dem 100 kg so viel Chlor entwickeln wie 60 kg Manganhyperoxyd. (Über die Art der Bestimmung siehe bei Chlorometrie.)

Natürlich enthalten alle Erze Nebenbestandteile, so daß sich die Menge des zu erwartenden Chlors auch dadurch vermindert. Die gewöhnlich angeführte, erste Gleichung gibt also nur an, wie der Vorgang sein könnte, aber nicht, wie er in Rechnung zu stellen ist. Sobald man rechnet, ergeben sich geringere Mengen von Chlor.

Über das Vorkommen dieser Erze sei folgendes bemerkt: Wir fördern in Deutschland jährlich etwa 70 000 Tonnen, können aber den Bedarf damit nicht befriedigen.

Daher beziehen wir und andere Industrieländer Braunstein auf weiten Wegen. Besonders liefert ein reiches Lager in Spanien seit Jahren große Mengen Braunstein, das von Huelva zwischen Sevilla und dem Hafen Cadiz. In neuerer Zeit kommt auch viel vom Kaukasus, also von weniger bestimmten Stellen in Rußland, und sogar aus Japan. Der erste Vorzug der Arbeit mit Braunstein ist, daß die Chlorentwicklung bei sehr geringer Temperaturerhöhung gut verläuft, während die Entwicklung nach H. Deacon etwa 400° erfordert. Die Einwirkung geeigneter Manganerze beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und geht so etwa zwölf Stunden weiter. Dann läßt man Dampf zu; die Temperatur wird allmählich um je 12° gesteigert und im ganzen nur bis zu 90°, so daß nicht viel Wasser verdampft.

Der erste Unterschied entspricht demjenigen, der bei Schwefelsäure zwischen dem Kontaktverfahren und dem Bleikammerprozeß besteht. Man sieht also, daß bei den auf dem Papier sehr einfach erscheinenden Vorgängen immer zu prüfen ist, welche Temperatur und welche sonstigen Bedingungen ihre Ausführungen in der Praxis nötig machen. Bei der Chlordarstellung kommt noch etwas hinzu.

Der zweite Vorzug ist, daß die Apparate für solchen Betrieb sehr einfach herzustellen sind, namentlich für kleinere Betriebe, wenn man einen Braunstein hat, der sich vollständig auflöst. Man hat Tongefäße oder Kasten aus Sandsteinplatten, durch Teer verkittet, die von innen oder außen durch Dampf erwärmt werden und Abflußrohre für die „Lauge“ haben.

Wenn der Braunstein dagegen feste Stücke zurückläßt, so hat man Tongefäße mit Einsätzen, die herausgenommen werden, wie die Figur 26 erkennen läßt, oder Kasten, in denen man derartige feste Rückstände auf rostartigen, aus Stäben gebildeten Unterlagen oder auf siebartigen





Fig. 26. Chlorentwickler.

Einsätzen zurückbehält. Diese Einsätze werden je nach Bedarf entnommen, während die Flüssigkeit regelmäßig entzogen wird.

Das mit Hilfe starker Salzsäure entwickelte Chlorgas ist natürlich etwas feucht, jedoch nicht so, daß die Benutzung, d. h. Aufnahme durch Kalk, gestört würde. Nur für besondere Fälle ist ein Gefäß eingeschaltet, in welchem sich mitgerissene Flüssigkeit oder Wasser absetzen kann.

Die Chlorkalkdarstellung schließt sich demnach unmittelbar an die Entwicklung des Chlors an, und zwar hat man einfache Kalkbehälter zur Aufnahme des Chlors, d. h. Kästen mit mehreren Schichten von Kalk, wie die Figur 27 zeigt.

Auf 3—4 qm Oberfläche rechnet man je 50 kg Calciumhydroxyd.

Die Temperatur darf in diesen Kästen nicht über 25° steigen, weil sonst Calciumchlorat gebildet wird. Deshalb findet während der

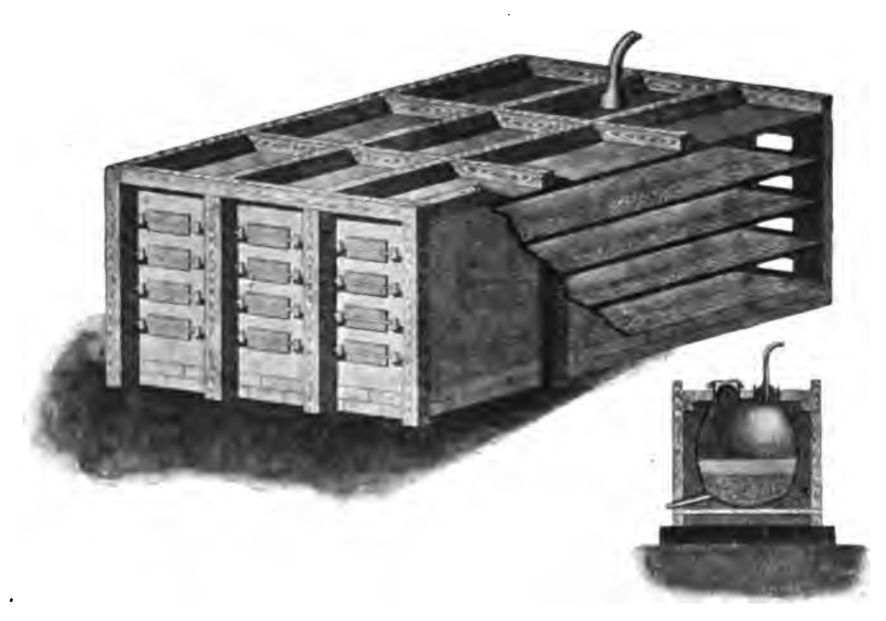


Fig. 27. Chlorkalkdarstellung.

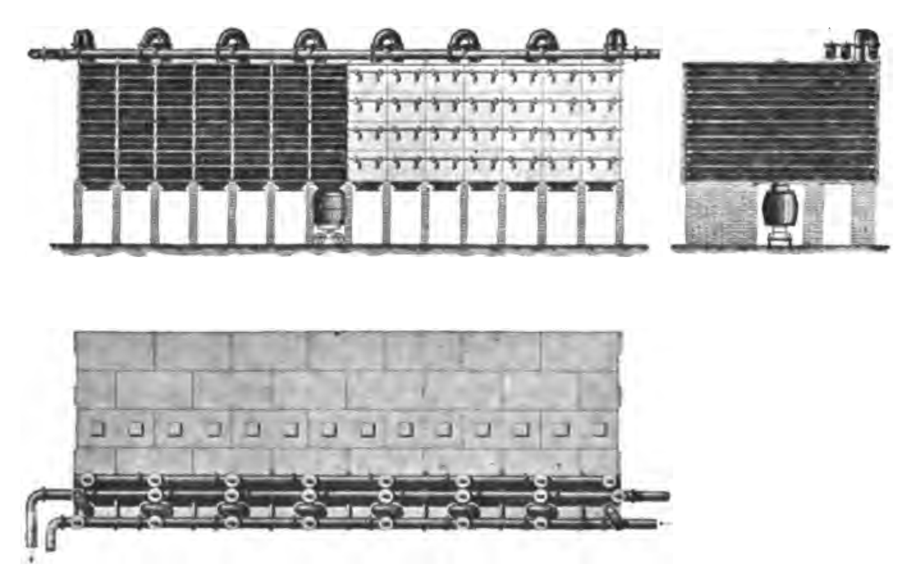


Fig. 28 u. 29. Chlorkalkkammersystem.

ersten 18—20 Stunden sehr langsame, während der weiteren 12 bis 10 Stunden schnellere Zuleitung statt, was mittelst Anemometers kontrolliert wird.

In 30 Stunden werden dann aus 137 kg Kalk etwa 200 kg Chlorkalk.

Bei großem Betrieb verbindet man zweckmäßig mehrere Kammern, so daß der Strom alle durchstreicht und nach bestimmter Ordnung gewechselt wird; das ist „Gegenstrom“-System. Beispielsweise hat man zwölf Kammern, sämtlich mit Horden, die mit Kalk belegt und mit passenden Öffnungen versehen sind, durch welche das Chlor eintritt und der fertige Chlorkalk entnommen werden kann. Fertig wird der Chlorkalk zuerst in der Kammer, welche den frischen Chlorstrom aufnimmt. Diese wird alsdann mit Kalk neubeschickt und tritt an das Ende der Kammerreihe, was durch passende Anstellung und Abstellung der Hähne bewirkt wird; der frische Kalk läßt kein Chlor ungebunden entweichen. In weiterer Folge wird die Kammer fertig, die zuerst Nr. 2 war usw.

Solche Anordnung zeigen die Figuren 28 u. 29.

Natürlich läßt sich das Prinzip des Gegenstroms auch in einer einzelnen, großen Chlorkalkkammer zur Anwendung bringen. Dann hat man viele Etagen übereinander, die abwechselnd rechts und links an die Wand treten und an der anderen Seite freien Raum lassen. Das Chlor tritt von unten ein, der Kalk von oben in der Weise, daß man regelmäßig von einer Platte zur anderen überschaufelt und schließlich unten abzieht.

Man befolgt das Prinzip, daß man nie die ganze Kammer ausräumt, sondern immer nur von der untersten Platte Chlorkalk entnimmt und von den oberen Platten nachschiebt.

Aus dem Verfahren mit Braunstein geht die „Chlormanganlauge“ in großen Mengen hervor, eine Flüssigkeit, die stark sauer reagiert und deshalb leicht Übelstände hervorruft, wenn man sie einfach abläßt; die insofern Wert hat, als sie die ganze Menge des Mangans, welches für diesen Zweck beschafft wurde, enthält. Beide Umstände haben darauf hingedrängt, diese Laugen zu verarbeiten, und daraus ergab sich die

Regeneration des Braunsteins.

Die Vorgänge, welche die Regeneration ermöglichen, sind Ausfällen und Oxydieren von Manganoxydul. Da die Chlormanganlauge als wesentlichen Bestandteil Manganchlorür enthält, so liefert sie beim Ausfällen mit Kalk einen weißen Niederschlag: Manganoxydulhydrat,

MnO_2H_2. Der weiße Niederschlag wird alsbald braun, wenn man Luft zuleitet. Die Oxydation nimmt den Verlauf, welchen die Gleichung:

$$\underset{\text{Manganoxydulhydrat}}{MnO_2H_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

andeutet, geht aber unter gewöhnlichen Verhältnissen durchaus nicht so weit.

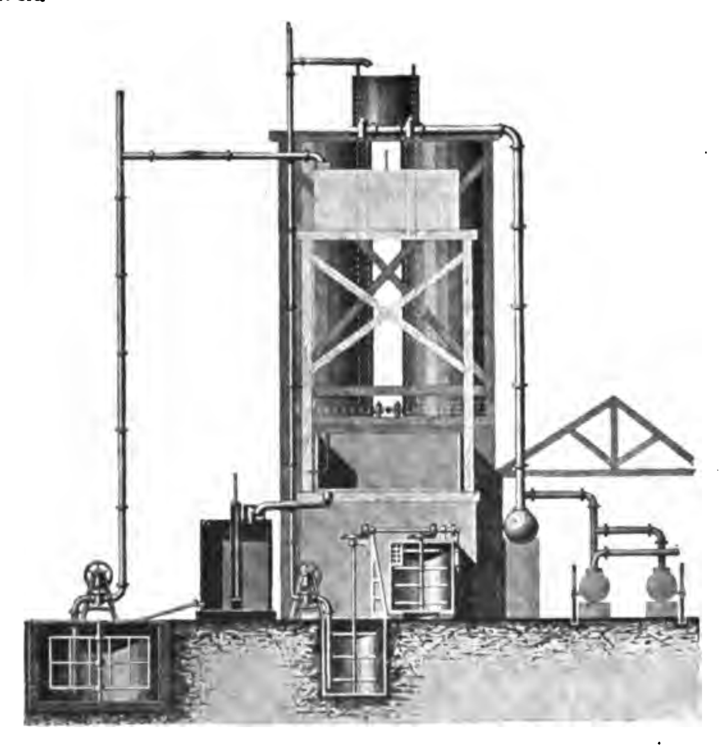


Fig. 30. Weldonapparat.

Das Wesentliche liegt in der Herstellung günstiger Bedingungen. Bei Gegenwart von Alkali stellt sich heraus, daß der Niederschlag, wenn auch nicht zu Manganhyperoxyd, so doch genügend hoch, d. h. bis zu brauchbarem „Braunstein“, zu oxydieren ist, und zwar bei mäßiger Temperatur, wenn man die Luft unter stärkerem Druck zur Wirkung bringt. Die sonst erforderliche Erhitzung wird also gewissermaßen ersetzt durch Druck; dies ist von allgemeinerer Bedeutung, wie noch mehrfach hervortreten wird.

Das sogenannte Weldon'sche Verfahren ist folgendes.

Die von den Chlorentwicklern kommende Manganlauge wird in Gefäße abgelassen, die mit Rührvorrichtung versehen sind. Dort setzt

man zunächst feinverteiltes Calciumkarbonat zu, um die freie Säure abzustumpfen und gleichzeitig etwa beigemengtes Eisensalz als Oxyd auszufällen.

Dann wird die Lauge in hochstehende Gefäße aufgepumpt, in denen sie alle suspendierten Stoffe absetzt, und von dort, völlig klar und neutral, in die Oxydationstürme geleitet. Diese Türme sind 6,61 m hoch und haben Dampf- und Luftzuleitung ganz unten am Boden.

Nachdem man die Lauge auf 55—75° erwärmt hat, läßt man von oben Kalkmilch zufließen, so daß alles Mangan ausgefällt wird, und preßt gleichzeitig durch starke Gebläsemaschinen die Luft durch die ganze Masse, bis diese schwarz erscheint. Man braucht für jedes Kilogramm zu erzeugenden Manganhyperoxyds 3,96 cbm Luft, also für 1250 kg 5000 cbm, was bei Anwendung einer Luftpumpe von 35 Pferdekräften fünf Stunden in Anspruch nimmt. Man ersetzt also durch den der Luft gegebenen Druck die sonst erforderliche Glühtemperatur bzw. das stärker wirkende Oxydationsmittel (Chlor). Der erforderliche Apparat ist durch Figur 30 wiedergegeben.

Da der zum Ausfällen benutzte Kalk mit in die Verbindung eintritt, so erhält man eine Art von Psilomelan, in besonders günstigen Fällen der Formel Mn_2O_5Ca entsprechend. In den meisten Fällen entspricht der sogenannte Weldonschlamm, der als feinverteilte Masse sofort wieder zur Chlorentwicklung benutzt wird, der Formel Mn_2O_4Ca, d. h. er enthält weniger an Mangan gebundenen Sauerstoff.

Statt des Kalks können Alkalien angewendet werden; doch liegt darin kein Vorteil.

Für jeden Weldonschlamm läßt sich nach Maßgabe des bei Braunstein Angegebenen leicht die Gleichung für die Chlorausbeute aufstellen. Zum Beispiel hat man:

$$\underset{\text{Weldonschlamm}}{Mn_2CaO_4} + \underset{\text{Salzsäure}}{8\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Manganchlorür}}{2\,MnCl_2} + \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H_2O}$$

Man braucht also acht Moleküle Salzsäure für ein Molekül Chlor und erhält wieder Manganchlorür, welches nochmals zu regenerieren wäre, wenn nicht der Erfolg nun zu gering würde.

Trotz der ersten und erfolgreichen Regeneration bleibt natürlich immer eine gewisse Menge natürlichen Braunsteins neu zuzuführen, um das gewohnte Quantum Chlor zu erzielen; aber doch nur 10—20 % derjenigen Menge, die sonst, dem Bedarf entsprechend, beschafft werden müßte.

Aus den gegebenen Gleichungen ergibt sich aber, daß die Salzsäure, was ihren Chlorgehalt betrifft, nur sehr unvollkommen ausgenutzt wird. Auch dieses Verfahren ist daher nur zu betreiben, solange es



auf den Verbrauch an Salzsäure nicht ankommt, und lehrt von neuem, daß die Kondensation der Salzsäure bis zum letzten Ende nicht immer dem Interesse der Fabriken entspricht, obwohl sie wegen des öffentlichen Interesses gefordert werden muß.

Kein Wunder, daß ein drittes Verfahren der Chlorbereitung die Oberhand gewonnen hat, nämlich die Abscheidung von Chlor auf elektrolytischem Wege aus Chlorkalium mit gleichzeitiger Gewinnung von Kali. Das Nähere darüber gehört zu den kaustischen Alkalien. Hier ist nur zu sagen, daß man große Mengen von Chlor schon jetzt so darstellt und die Sache im Zunehmen ist.

Das in der zweiten oder dritten Weise gewonnene Chlor kann auch, wie Schwefeldioxyd, verflüssigt und so in den Verkehr gebracht werden. Dazu ist erstens vollständige Trocknung erforderlich, damit die Apparate im Betriebe nicht unbrauchbar werden, und zweitens ist auf alles Rücksicht zu nehmen, was bei Schwefeldioxyd hervorgehoben wurde.

Die Vorschrift lautet: regelmäßige Prüfung der Behälter auf 22 Atmosphären und 0,9 Liter Fassungsraum für jedes Kilogramm Flüssigkeit. Der Ausdehnungskoeffizient ist groß. Bei Chlor kommt die Haltbarkeit der Ventile besonders in Frage, weil an dieser Stelle die Feuchtigkeit der Luft mit ihrer Wirkung zutritt. Es ist vorgekommen, daß das Ventil allmählich etwas schwer ging, so daß man klopfen mußte, und dann plötzlich abbrach. Eisen ist deshalb nicht anzuwenden; Stahl dagegen wohl. Außerdem findet man Bronzeventile, und diese sind immer besonders zu beobachten.

Danach ist es klar, weshalb für die Herstellung des Elements Chlor drei Verfahren nebeneinander im Gebrauch sind. Das nach H. Deacon hergestellte Chor eignet sich am besten für Betriebe, die das Gas im nassen Zustande gebrauchen können. Die Arbeit mit Braunstein, die ein genügend trocknes Produkt liefert, ist sehr leicht herzurichten, daher für kleinere Betriebe beachtenswert. Sie ist auch ökonomisch zu machen durch Zuziehung der erwähnten Regeneration. Das elektrolytische Produkt endlich ist, wie später zu zeigen ist, ein in größerem Zusammenhange stehendes: mehrere Produkte sind es, die gleichzeitig gewonnen werden und den Betrieb lohnend machen. Darin eben, daß der Betrieb lohnend ist, liegt immer die Entscheidung bei der Wahl des Verfahrens.

Von den mit Chlor zusammenhängenden Produkten ist der Chlorkalk bereits hervorgehoben.

Eigenschaften des Chlorkalks. Das Produkt der Einwirkung trocknen oder wenig feuchten Chlors auf Kalkhydrat ist ein

trocknes, weißes Pulver, welches keine ganz bestimmte Zusammensetzung hat, aber als wesentlichen Bestandteil Calciumhypochlorit enthält. Durch Säuren, besonders leicht und schnell durch Salzsäure, wird Chlor daraus entwickelt, so daß der Chlorkalk eine bequem zu benutzende Form ist, in der man Chlor aufbewahrt und versendet.

Die Bildungsweise dieser Gebrauchsform ist aber nicht ganz einfach. Die Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd führt zur Bildung des Hypochlorits bei niedriger Temperatur; jedoch so, daß ein Teil des Chlors in andere Form übergeht:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2}$$

Sobald die Temperatur über 25° steigt, treten andere Vorgänge ein, namentlich die Bildung von Chlorat, wie näher zu erläutern ist.

Das entstandene Hypochlorit wird durch Säuren — auch durch die Kohlensäure der Luft — zerlegt, und es bildet sich immer freies Chlor. Am glattesten erfolgt dies bei Einwirkung von Salzsäure:

$$\underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Aber auch eine andere Säure führt dazu:

$$\underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Unterchlorige Säure}}{2\,HOCl} + \underset{\text{Calciumsulfat.}}{CaSO_4}$$

Dann zerfällt die unterchlorige Säure zum Teil nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Unterchlorige Säure}}{2\,HOCl} = \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

und wirken weiter Salzsäure und unterchlorige Säure aufeinander:

$$\underset{\text{Unterchlorige Säure}}{HOCl} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Da nun das bei der Einwirkung von Chlor auf Kalk, also bei der Darstellung von Chlorkalk entstandene Chlorcalcium nicht in der Kälte durch Säuren zerlegt wird, also nicht zur Bildung freien Chlors beiträgt, so unterscheidet man „wirksames Chlor“ von anderem. Denn das in Form von Chlorcalcium vorhandene Chlor ist in diesem Zusammenhange unwirksam.

Guter Chlorkalk enthält 35—38 % wirksames Chlor. Sein wirksamer Bestandteil, das Hypochlorit, ist in Wasser etwas löslich, aber doch nur in etwa 10 Teilen Wasser. Will man also lösliches Bleichsalz haben, so sind die gleich zu erwähnenden Hypochlorite der Alkalien vorzuziehen.

Bei starkem Erhitzen, sowie unter Einfluß des Sonnenlichtes zuweilen gibt der Chlorkalk Sauerstoff ab:

$$\underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} = \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2}$$

Dies ist bei der Verpackung zu berücksichtigen. Wenn ein Gefäß mit Chlorkalk fest verschlossen ist und dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, kann der Fall eintreten, daß es zerplatzt. Auch ist es vorgekommen, daß sich die Verpackungsstoffe dabei entzündet haben; denn naszierender Sauerstoff oxydiert heftig genug, um trocknes Heu oder Stroh zu entflammen. Man tränkt also zweckmäßigerweise diese Stoffe mit Chlorcalciumlösung, damit sie naß bleiben.

Die Darstellung von Chlorkalk ist schon bezeichnet. Man leitet Chlor auf Kalkhydrat, bis keine Aufnahme mehr stattfindet. Dabei ist die Temperatur niedrig zu halten, wie auch schon angegeben wurde.

Ähnlich der Bildung des Chlorkalks ist diejenige der Chloralkalien, d. h. von Lösungen, welche Kalium- oder Natriumhypochlorit enthalten. Da diese letzteren nur in Lösung bestehen, so leitet man das Chlor gleich in Lösungen ein, und zwar können dazu ätzende oder kohlensaure Alkalien dienen; denn:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underbrace{\underset{\text{Kaliumhypochlorit}}{KOCl} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}}_{\text{eau de Javel}}$$

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{2\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumhypochlorit}}{NaOCl} + \underset{\text{Natriumchlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Natriumbikarbonat.}}{NaHCO_3}$$

Auch kann man Chlorkalk mit Wasser ausziehen und die Lösung mit Kaliumkarbonat oder Natriumsulfat umsetzen.

Ebenso läßt sich Aluminiumhypochlorit als Lösung herstellen. Alle diese „Bleichflüssigkeiten", besonders „eau de Javel" (Kaliumhypochlorit) haben schwache Wirkung. Es ist wichtig, sie darauf zu prüfen, ob sie überhaupt wirksames Chlor enthalten, und dies geschieht, wie beim Chlorkalk, nicht durch Prüfung bzw. Bestimmung mit Silbernitrat, sondern durch Titrieren mittelst einer durch Chlor oxydierbaren Substanz.

Als solche ist zuerst arsenige Säure in Gebrauch gekommen, dann viele andere. Zum Beispiel kann man Jodkalium zusetzen, ansäuern und mit Thiosulfat titrieren. Kurz, man mißt die Oxydationswirkung. Diese wird in verschiedener Weise durch „Grade" bezeichnet, weil in Frankreich üblich ist, das Volumen Chlor zu bezeichen, welches entwickelt wird, und bei uns das Gewicht.

Die eine Zahlenreihe überträgt sich demnach in die andere, indem man mit dem Gewicht eines Liters Chlorgas (3,177 g) multipliziert; z. B. $3{,}177 \times 20{,}02 = 63$ usw.

Ein ähnliches Verfahren der Bestimmung, wie für die Ermittlung wirksamen Chlors, ist in den Fabriken für die Prüfung des Braunsteins im Gebrauch. Dabei kommt aber Weiteres in Betracht. Der Wert desselben hängt, wie oben erwähnt, in erster Linie von der Menge des

Sauerstoffs ab, der an Mangan gebunden ist; diesem proportional ist die Menge des Chlors, die entwickelt und titriert wird.

Außerdem bestimmt man aber im Braunstein den Wassergehalt und drittens die Nebenbestandteile der Erze, welche bei der Zersetzung mit Salzsäure störend wirken. Zum Beispiel wirken die Karbonate störend, schon weil sie unnütz Salzsäure verbrauchen, dann aber, weil die entwickelte Kohlensäure von dem Kalke gebunden wird, also den Chlorkalk minderwertig macht.

Daher gilt als Maximalgehalt eines guten Braunsteins 1 % Kohlensäure in Form von Karbonat.

Verwendungen. Chlor, Chlorkalk und Chloralkalien dienen hauptsächlich zum Bleichen, d. h. zum Zerstören von Farbstoffen.

Dabei ist zu erinnern, daß stickstoffhaltige, tierische Stoffe nicht mit Chlor zu bleichen sind, da sie gelb werden, z. B. Seide und Federn. Dagegen wird die Zellulose in größtem Umfange gebleicht, sowohl in der Textilindustrie als in der Papierfabrikation. Natürlich ist dabei das ganze Verhalten dieser Bleichmittel zu berücksichtigen, d. h. die Wirkung muß immer so geregelt werden, daß die Zellulose selbst nicht durch Chlor oder durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure usw. angegriffen wird, während man sie von Farbstoff befreit.

Ebenso allgemein ist die Verwendung von Chlor usw. zur Desinfektion.

Das Bleichen kann nun auch einzelne Stellen der Zeugstoffe betreffen; dann verwendet man Lösungen, namentlich der Chloralkalien, und dann heißen diese „Fleckwasser“, weil sie farbige Flecke bleichen.

Außerdem wirkt Chlor oxydierend bei der Herstellung von Präparaten, wie Kaliumpermanganat, und chlorierend bei der Herstellung von Chloral und Chloroform, von Benzylchlorid und vielen chlorhaltigen Präparaten.

Besondere Erörterung verlangt noch die Darstellung der Chlorate, hauptsächlich des Kaliumchlorats.

Die Einwirkung von Chlor auf Kalk und Alkalien führt nur bei Temperaturen bis 25° zu Hypochloriten. Bei 50° entstehen hauptsächlich Chlorate. Kurz, man kann aus denselben Materialien unter veränderten Bedingungen dieses oder jenes Produkt bilden. Die Verschiedenheit tritt sehr deutlich hervor, wenn man das wichtigste Chlorat, d. h. Kaliumchlorat, näher betrachtet.

Eigenschaften. Kaliumchlorat kristallisiert in weißen, tafelförmigen, rhombischen Kristallen, welche kein Kristallwasser haben und an der Luft beständig sind

In größeren Mengen genossen, wirkt es giftig.

Die Löslichkeitsverhältnisse begünstigen die Ausscheidung ohne viel Beimengung, und zwar in anderer Weise, als dies bei Natriumchlorid der Fall war. Zwei Umstände können hervorgehoben werden, die begünstigend wirken. Es ist erstens die nahezu gleiche Löslichkeit bei allen Temperaturen, die bei Chlornatrium erläutert wurde; zweitens die große Verschiedenheit der Löslichkeit in der Hitze und in der Kälte, welche hier in folgenden Zahlen hervortritt:

100 Teile Wasser lösen bei 15°: 6 Teile Kaliumchlorat
100 „ „ „ „ 35°: 12 „ „
100 „ „ „ „ 105°: 60 „ „

Die Reinigung wird leicht, weil heiß gesättigte Lösungen beim Erkalten starke Ausscheidungen geben und nicht leicht Salze von gleichem Verhalten eingeschlossen werden. Nicht nur beim Erhitzen, namentlich beim Schmelzen, sondern schon beim Zusammenreiben mit leicht entzündlichen Stoffen gibt Kaliumchlorat Sauerstoff ab, und zwar häufig unter Explosion, z. B. mit Schwefel (vgl. z. B. Magnesium-Blitzlicht).

Auch treten wohl Entzündungen ein, wenn die Chlorsäure in Freiheit gesetzt wird, während organische Stoffe, z. B. Zucker, zugegen sind.

Andere Chlorate verhalten sich ähnlich. Unter den letzteren hat das Calciumchlorat den Vorzug, sich leicht zu bilden. Deshalb verfolgt man einen Umweg bei der

Darstellung des Kaliumchlorats, indem man zuerst das Kalksalz erzeugt und dieses nachher mit Kaliumchlorid umsetzt. Der ganze Vorgang zerfällt also in Abschnitte.

Beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch, und zwar in der Wärme hat man:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{6\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl_2} = \underset{\text{Calciumchlorat}}{Ca(ClO_3)_2} + \underset{\text{Calciumchlorid}}{5\,CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{6\,H_2O}$$

Daran schließt sich folgender Prozeß:

$$\underset{\text{Calciumchlorat}}{Ca(ClO_3)_2} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{2\,KCl} = \underset{\text{Kaliumchlorat}}{2\,KClO_3} + \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2}$$

Der Chlorstrom für den ersten Vorgang braucht nicht trocken zu sein; man kann also nach H. Deacon arbeiten. Man braucht verhältnismäßig viel Chlor (6 Moleküle für ein Molekül Chlorat).

Die Kalkmilch ist auf 50—60° zu erwärmen. Es entsteht dann immer noch etwas Chlorkalk, hauptsächlich aber Chlorat.

Zur Vervollständigung der Absorption des Chlorstroms hat man die Flüssigkeit durch eine Rührvorrichtung zu bewegen; man bringt mehrere Apparate hintereinander an, deren Reihenfolge wechselt, je

nachdem Nummer 1, Nummer 2 usw. fertig werden, wie die Figur 31 zeigt.

Auf der Zeichnung sind Hähne angenommen, um diese Veränderung je nach Bedarf zu vollziehen. Statt dessen hat man auch „Wechselkessel" aus Ton, da die Hähne durch die Wirkung feuchten Chlors sehr leiden.

Unter den gewählten Bedingungen bleibt Calciumchlorat in Lösung. Diese zeigt eine rosenrote Farbe und wird nach Klärung mit Chlorkalium versetzt. Sie wird eingedampft, bis sie das spezifische Gewicht 1,28 zeigt, und dann der Kristallisation überlassen. Darauf schleudert

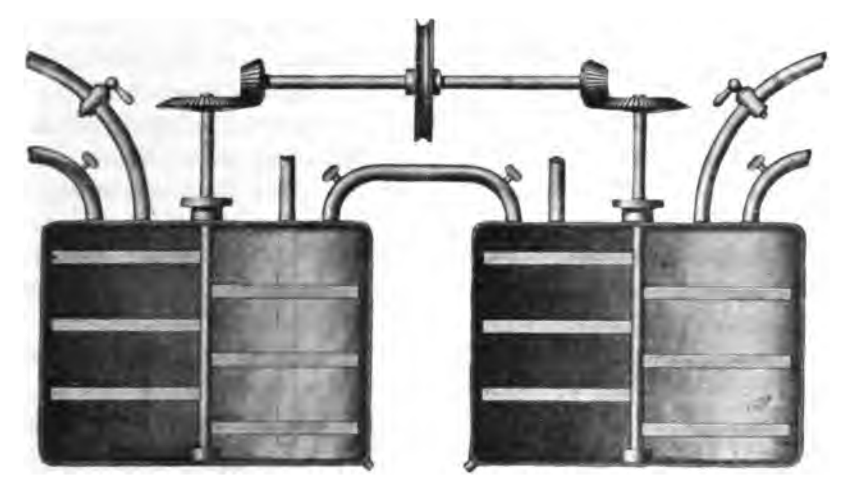


Fig. 31. Chloratdarstellung.

man von der ersten Kaliumchloratkristallisation ab und dampft weiter bis zum spezifischen Gewicht 1,35 ein, um eine zweite Kristallisation zu gewinnen.

Beide, namentlich die letztere, enthalten Verunreinigungen; Calciumchlorid aus der Lauge und meist etwas Eisen aus den Apparaten. Daher werden beim Umkristallisieren zu 10 hl der heiß hergestellten Lösung 2,5 kg Soda gegeben, so daß sich Calciumkarbonat neben Kaliumchlorid bildet und Eisenoxyd gefällt wird. Bei der großen Verschiedenheit in der Löslichkeit von Kaliumchlorid und Kaliumchlorat macht es im ganzen keine Schwierigkeit, reines Chlorat herzustellen.

Da aber auf die Reinheit des letzteren viel ankommt, hat man seine besonderen Proben; das Präparat darf nicht „dekrepitieren" infolge von Mutterlauge und darf beim Erhitzen nur 60—70 % Rückstand lassen. Die nicht ganz zutreffende Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3}$$

verlangt 60 %.

Wegen des sehr bedeutenden Chlorverlustes bei dem vorstehend geschilderten Verfahren wird dem elektrolytischen Verfahren neuerdings entschieden der Vorzug gegeben. Sowohl Chlorkalium und Chlornatrium als auch Erdalkalichloride werden durch den elektrischen Strom mit dem Erfolge der Bildung von Chloraten zerlegt. Dies ist im Zusammenhange der elektrolytischen Verfahren zu erläutern, und zwar bei dem Kaliumhydroxyd, wo diese Sache besonders wichtig ist.

Anwendungen der Chlorate. Kaliumchlorat dient hauptsächlich zur Herstellung von Zündwaren und Zündpillen. Es bildet einen Bestandteil der leicht zur Wirkung zu bringenden, durch Stoß oder Schlag zu entzündenden, an Gewehrpatronen angebrachten Zündpillen.

Diese enthalten Knallquecksilber, aber auch Kaliumchlorat. Auch die größeren „Zündhütchen“ für Sprengstoffverwendung, für Revolver usw. enthalten meist Kaliumchlorat; ebenso die sogenannten Amorcen in den Salonpistolen usw.

In den Zündwaren spielt Kaliumchlorat eine Rolle seit der Einführung der Reibzündhölzer und ist dafür wesentlich, wie noch zu zeigen sein wird.

Auf dem Gebiet der Sprengstoffe ist die Benutzung der Chlorate im Zunehmen; dazu kommen die Feuerwerkskörper.

In allen diesen Fällen bedingt die Unreinheit der Chlorate eine erhöhte Gefahr bei der Vermischung und der ganzen Arbeit. Als solche kann auch Kaliumbromat in Betracht kommen, wenn bromhaltige Kalisalze benutzt wurden.

Ferner ist Kaliumchlorat ein Oxydationsmittel in der Farbstoffindustrie, z. B. für Methylviolett und Anilinschwarz. In ähnlicher Weise ist die Benutzung für wissenschaftliche Zwecke aufzufassen, wozu die Bereitung von Sauerstoff im kleinen Maßstabe gehört. Im größeren Maßstabe — wenn man die Kosten berechnet — ist Kaliumchlorat für diesen Zweck nicht zu gebrauchen, was nach Art seiner Darstellung leicht verständlich ist.

Damit schließen wir die Besprechung von Salzsäure, Chlor usw., welche die Verwertung des einen Produkts aus Natriumchlorid und Schwefelsäure bezeichnen, vorläufig ab, um bei der elektrolytischen Spaltung der Chloride darauf zurückzukommen.

Denn hier empfiehlt es sich zunächst die anderen Produkte, welche aus der Umsetzung von Chlornatrium und Schwefelsäure hervorgehen, zu besprechen.

Als solche lernten wir kennen: saures und neutrales Natriumsulfat. Das erste besitzt kein wesentliches technisches Interesse und wird im allgemeinen, wo es auftritt, weiter verarbeitet.

Das zweite Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf zwei Moleküle Natriumchlorid war

Natriumsulfat, Na_2SO_4.

Eigenschaften. Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, kristallisiert in klinorhombischen, gestreiften Prismen. Dieses Salz, dessen Form die Reinheit garantiert, kommt nur für kleinere Zwecke zur Verwendung, weil es 56% Wasser und nur 44% Natriumsulfat, Na_2SO_4, enthält. Man sieht also, daß die kristallisierte Form nicht immer die für den Verkehr geeignetste ist.

Was kurz „Sulfat" genannt wird, ist eine amorphe, weiße Masse, die im heißen Zustande gewöhnlich eine zitronengelbe Farbe zeigt. Sie rührt von etwas Eisen her. Es hat besondere Löslichkeitsverhältnisse, die in anderer als der bisher angegebenen Weise Beachtung verdienen. Dies ist die dritte Eigentümlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse, welche nun hervortritt, und zwar in folgender, zunächst rätselhaft erscheinender Weise:

100 Teile Wasser lösen	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$
bei 0° „	5,0 Teile	12,17 Teile
„ 32,7° „	50,6 „	322,12 „
„ 50,4° „	46,8 „	262,3 „
„ 103,2° „	42,6 „	

Dabei ist zunächst zu bemerken, daß die Zahlen in den beiden Reihen dasselbe bedeuten. Zum Beispiel ist 50,6 gleichbedeutend mit 322,12. Denn 322 Teile ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) enthalten ungefähr 180 Teile Wasser und 140 Teile Na_2SO_4; also hat man das Löslichkeitsverhältnis von $100 + 180 = 280$ Wasser zu 140 Na_2SO_4, d. i. 50 in der ersten Reihe.

Ferner ist die Eigentümlichkeit zu erklären, daß die größte Löslichkeit bei einer mittleren Temperatur vorhanden ist, während sonst allmähliche oder starke Steigerung mit der Temperatur anzuführen war, so bei Chlornatrium und Kaliumchlorat. Auch diese neue Erscheinung hängt mit dem Wassergehalt des Salzes zusammen und erklärt sich daraus, daß dieses wasserhaltige Salz in der Lösung zerfällt.

Dies fängt mit Ausscheidung wasserfreien Sulfats bei etwa 33° an und nimmt bis etwa 50° in meßbarer Weise zu, indem die Löslichkeit sinkt. Über 50° ist dann überhaupt nur noch mit wasserfreiem Salz in Lösung zu rechnen, so daß die betreffenden Tabellen nur noch eine Reihe von Zahlen haben.

Diese Verhältnisse haben für die Praxis große Bedeutung, weil man danach zu verfahren hat, wenn das eine oder das andere Salz aus den Lösungen darzustellen ist.

Will man Glaubersalz mit 10 Molekülen Wasser haben, so wird die Lauge bei 30° C auf 28—30° Bé gebracht und in flachen Behältern abgekühlt. Dagegen erhält man wasserfreies Salz, wenn man starke Lösungen über 34° eindampft und das sich ausscheidende Salz kontinuierlich entnimmt mit den bei Chlornatrium beschriebenen Vorrichtungen.

Wie bei dem Sulfat, stellt sich ein Maximum der Löslichkeit bei dem Karbonat heraus. Das Zerfallen des wasserhaltigen Salzes in der Lösung findet ferner sein Analogon in dem Zerfallen von Doppelsalzen bei der Kalisalzverarbeitung; alle diese Dinge haben ihren Einfluß auf die Verfahren der Lösung, Umsetzung usw. Bei allen diesen Fragen kommen zuerst die Löslichkeiten in Betracht.

Vorkommen. Kristallisiertes Sulfat findet sich fertig in der Natur, jedoch selten so, daß eine fabrikmäßige Gewinnung darauf zu gründen ist.

Dies ist eigentlich nur in Rußland der Fall. Dort sind z. B. im Kubangebiete mehrere Seen, welche einen so starken Gehalt haben, daß sich in warmer Jahreszeit eine Salzhaut auf dem Wasser bildet, wesentlich Natriumsulfat. Die Gewinnung wird von einer französischen Gesellschaft betrieben und liefert große Mengen sehr reinen Salzes, mit etwa 98 % Natriumsulfat, Na_2SO_4.

Auch an anderen Orten des europäischen und asiatischen Rußlands sind solche Sulfatseen.

Bei uns ist kein derartiges Vorkommen; wir bleiben für die größere Produktion auf die folgenden Betriebe angewiesen, weil andere natürliche Vorkommen praktisch keine Bedeutung haben. Als solche sind noch zu nennen:

1. Thenardit, Na_2SO_4;
2. Doppelsalze: a) Glauberit, $Na_2SO_4 + CaSO_4$
   b) Astrakanit, $Na_2SO_4 + MgSO_4 + 4\,H_2O$.

Wichtiger ist, daß viele Mineralwasser (Karlsbad, Pilsen) größere Mengen und das Seewasser geringe Mengen Natriumsulfat, wie von letzterem schon erwähnt ist, enthalten.

Darstellung. In einzelnen Fällen können solche Lösungen zur Gewinnung von Natriumsulfat dienen. Besonders in den Mutterlaugen des Seewassers findet sich mehr Natriumsulfat, als ursprünglich vorhanden war, weil die Umsetzung:

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2}$$



stattfindet, besonders wenn das molekulare Verhältnis hergestellt ist und die Lösung auf 6° abgekühlt wird.

Derselbe Vorgang reichert natürlich auch Natriumsulfat in den Mutterlaugen der Staßfurter Salze an, da diese alle Bestandteile des Meerwassers haben. In ähnlicher Weise liefert Cölestin, Strontiumsulfat, unter geeigneten Bedingungen Natriumsulfat und Strontiumkarbonat:

$$\underset{\text{Strontiumsulfat}}{SrSO_4} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Strontiumkarbonat,}}{SrCO_3}$$

was bei Melasseverarbeitung in Anwendung kommt.

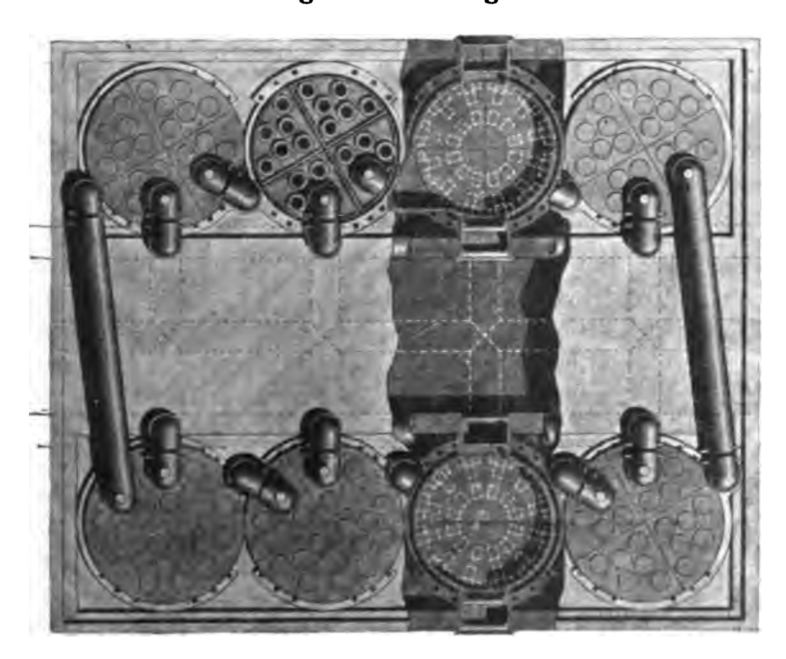


Fig. 32. Hargreaves Prozeß.

Nichtdestoweniger bleibt die Verarbeitung von Chlornatrium mit Schwefelsäure der Hauptbetrieb, durch welchen in der angegebenen Weise Natriumsulfat entsteht.

Als neuere Form dieses großen Prozesses ist das Hargreaves'sche Verfahren von Interesse. Es beweist, daß Sulfat gebildet wird, wenn man die Generatoren der Schwefelsäure an Stelle der fertigen Säure verwendet.

Die Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl}$$

gilt dafür, natürlich mit gewisser Einschränkung, was die Mengen betrifft.

Zunächst hat man geglaubt, darin eine Bildung von Schwefelsäure, wie in dem Kontaktverfahren, erblicken zu müssen. Dies ist aber nicht zulässig, weil Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser nicht durch alle porösen Stoffe in Schwefelsäure übergehen und dem Chlornatrium insbesondere nicht die Rolle eines Katalysators zuerkannt werden kann. Vielmehr wird Chlornatrium durch Schwefeldioxyd und Wasser allein angegriffen:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Salzsäure,}}{2HCl}$$

und ist Natriumsulfit leicht durch Oxydation in Sulfat zu verwandeln:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

Diese Oxydation erfolgt sogar schon beim Erhitzen des Sulfits allein:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{4\,Na_2SO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelnatrium.}}{Na_2S}$$

Danach kommt es auf die Bedingungen an. Der Angriff von Schwefeldioxyd und Wasser vollzieht sich schon unter 300°; er wird stark bei 450° und am stärksten über 500°. Anderseits wird wieder eine Grenze dadurch gesetzt, daß Chlornatrium erweicht und die Reaktion dadurch oberflächlich bleibt. In der Tat handelt es sich hier um Gemenge von Chlornatrium und Sulfat, welche bald über 600° erweichen. Also ist die richtige Temperatur 500 bis 550°.

Selbst unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen — wozu auch die Benutzung besonders porösen Chlornatriums gehört — bleibt der Vorgang unvollkommen, weil die Bildung von Sulfit neben Salzsäure leicht zur Umkehrung führt. Der theoretisch interessante Prozeß hat daher in der Praxis nur beschränkten Wert.

Der Hergang ist folgender: Schwefeldioxyd vom Kiesofen wird mit Luft und heißem Dampf gemengt, so daß etwa acht Volumenprozente Schwefeldioxyd in dem Gemenge sind, welches auf heißes Chlornatrium geleitet wird, natürlich lange Zeit. Das Chlornatrium befindet sich, auf Rosten gelagert, in gußeißernen Zylindern oder gemauerten Kammern.

Zum Beispiel hat man ein System von acht gußeisernen Zylindern, die 3,6 m hoch sind und unten Ziehöffnungen haben, sämtlich unter einander verbunden, wie Figur 32 zeigt.

Nachdem eine Temperatur von etwa 500° hergestellt ist, werden die Gase in den ersten Zylinder eingeführt und durchstreichen alle acht. Dabei entsteht alsbald Natriumsulfat und entwickelt sich Salzsäure. Nach einiger Zeit hört die Reaktion in Zylinder 1 auf: er ist fertig und wird ausgeschaltet. Zylinder 2 nimmt nun den frischen Strom der Gase auf,

und Zylinder 1 tritt, wenn er neu beschickt ist, an das Ende des Systems. So geht der Betrieb ununterbrochen fort, indem nur die Reihenfolge der Zylinder wechselt, Entleerung und Neubeschickung eintritt.

Dies ist das allgemeine Mittel, die Reaktion so vollständig wie möglich zu machen. Daß sie trotzdem mehrere Prozente Chlornatrium unverändert läßt, ist schon erklärt. Auch dieses Resultat wird nur erreicht, wenn man das lockere Siedesalz, d. h. die teuerste Form des Chlornatriums, verwendet, oder das Steinsalz besonders zubereitet. Letzeres geschieht, indem man scharf trocknet und mit dem Desintegrator, einer später noch zu beschreibenden Vorrichtung, zerkleinert. Das Salz wird dann durch Anfeuchten zu porösen Ballen geformt und von oben in die Zylinder eingefüllt. Wird die Temperatur zu hoch, so zeigen diese Ballen, nachdem die Reaktion aufgehört hat, im Innern noch einen rötlich gefärbten Kern, weil sie zusammengeschmolzen und nicht völlig durchdrungen sind. Normalerweise sind sie nachher gleichmäßig weiß.

Daß eine Reaktion zwischen Gasen und festen Stoffen ihre besonderen Schwierigkeiten hat, wurde schon bei dem Deacon'schen Chlorprozeß hervorgehoben. Hier liegt die Schwierigkeit in den erwähnten Verhältnissen.

Was die Zusammensetzung des Sulfats betrifft, so ist das in der früher beschriebenen Weise aus Chlornatrium und Schwefelsäure in Pfanne und Muffelraum hergestellte Sulfat auch nicht hundertprozentig. Es enthält stets einige Prozente unveränderten Chlornatriums und alle Verunreinigungen der verwendeten Rohstoffe, von Steinsalz und Kammersäure.

Im allgemeinen hängt also die Beschaffenheit des Rohsulfats davon ab, wie und aus welchen Rohstoffen es hergestellt ist. Ebenso ist das Material der Apparate nicht ohne Einfluß, wenn man mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur arbeitet. Deshalb wird z. B. für Sulfat, welches zur Glasfabrikation dienen soll, die Pfanne aus Blei hergestellt, wenn auf farbloses Glas gearbeitet wird, weil die Herstellung in eisernen Pfannen so viel Eisen hineinbringt, daß man farbiges Glas erhält.

Freilich kann man das Rohsulfat davon befreien, wenn man auflöst und mit Kalk fällt. Aber was man auflöst, muß man auch wieder eindampfen und der Eindampfprozeß verbessert das Verfahren.

Anwendungen. Das Natriumsulfat dient noch jetzt in gewissem Umfange für Soda nach Leblanc, obwohl der Ammoniaksodaprozeß, bei uns wenigstens, der herrschende ist.

Große Mengen von Sulfat braucht man zur Herstellung von Glas,

und zwar kommen dabei die schon angedeuteten, beim Glase näher zu erläuternden Unterschiede in Betracht.

Ferner wird Sulfat zur Herstellung von Ultramarin und als Zusatz zu Ätznatron bei der Verarbeitung von Holz auf Zellulose benutzt. Dabei tritt Reduktion ein, und wirkt hauptsächlich Schwefelnatrium zersetzend auf die inkrustierenden Bestandteile des Holzes.

Dieses Schwefelnatrium wird auch besonders aus Sulfat durch Reduktion mit Kohle hergestellt und findet viel Benutzung für die organischen Schwefelfarbstoffe.

Kleinere Verwendungen des Sulfats sind zahlreich; dabei auch solche, die Glaubersalz mit 10 Molekülen Wasser wegen seiner Reinheit vorziehen.

Es folgt nun Natriumkarbonat, gewöhnlich bezeichnet mit

Soda.

Die sogenannte Soda ist sowohl wegen ihrer Geschichte als wegen des Umfanges, in dem sie gebraucht wird, das wichtigste Erzeugnis der chemischen Großindustrie.

Man kann annehmen, daß jährlich in der Welt mindestens zwei Millionen Tonnen Soda, die einen Wert von 160 Millionen Mark haben, erzeugt werden. Dabei ist zu unterscheiden Soda aus Sulfat, Ammoniaksoda und natürliche Soda. Außerdem ist Soda aus Pflanzenaschen ihrer Natur nach zu kennzeichnen.

Eigenschaften des Natriumkarbonats. Kristallisierte Soda $Na_2CO_3 + 10 H_2O$, ist farblos und durchsichtig; es sind große Kristalle des klinorhombischen Systems. Sie verwittern durch Wasserverlust, so daß sie undurchsichtig weiß werden und schließlich zerbröckeln.

Beim Erhitzen schmelzen die wasserhaltigen Kristalle schon bei 34°. Dies ist aber nur ein Schmelzen im Kristallwasser und ein neuer Beweis dafür, daß Kristallwasser je nach den Umständen als Lösungswasser zu rechnen ist, wie bei den eigentümlichen Löslichkeitsverhältnissen des Sulfats schon angenommen wurde.

Bei stärkerem Erhitzen entweicht dieses Wasser bis auf ein Zehntel, das letzte Molekül Wasser. Dann erstarrt die Masse, oder es kristallisiert das, ein Molekül Kristallwasser enthaltende, Natriumkarbonat. Dies ist erst durch stärkeres Erhitzen, bei heller Rotglut, noch einmal zu schmelzen, nachdem das letzte Molekül Wasser abgegeben ist.

Dieses Austreiben von Wasser bei hoher Temperatur heißt „Kalzinieren“. Kalzinierte Soda ist in der Hitze beständig.

Die Lösungen reagieren stark alkalisch.

Die Löslichkeit im Wasser hängt von der Temperatur ab, und zwar beobachtet man, wie bei Sulfat, ein Maximum, aus den erörterten Gründen.

100 Teile Wasser lösen bei 0°: 7,1 Teile Natriumkarbonat (Na_2CO_3)
100 „ „ „ „ 32,5°: 59,0 „ „ „
100 „ „ „ „ 105°: 45,1 „ „ „

Infolgedessen kommen unter Umständen „übersättigte“ Lösungen zustande und kristallisieren auch Salze mit anderem Wassergehalt, z. B. Natriumkarbonat mit 7 Molekülen Wasser.

Es kann also kristallisierte Soda verschieden aussehen; namentlich aber hat Soda verschiedenen Wert, je nach dem Gehalt an Wasser. In der gewöhnlichen Kristallsoda sind 63 % Wasser. Obwohl sie viel schöner aussieht, kosten 100 kg etwa 5 Mark, wenn 100 kg der unscheinbaren, kalzinierten Soda etwa 10 Mark wert sind. Die kristallisierte Soda ist eben nur zu gebrauchen, wenn die große Menge des Wassers nicht stört und wenn es auf Reinheit ankommt.

Vorkommen des Natriumkarbonats. Das Vorkommen ist insofern besonders lehrreich, als sich die Methoden der Darstellung sämtlich darauf beziehen lassen. Wir sehen also, was schon allgemein in der Einleitung angeführt wurde, daß man bei richtiger Erkenntnis der natürlichen Vorkommen daraus ableiten kann, welche Wege für die Darstellung eines Körpers einzuschlagen sind.

Das Vorkommen des Natriumkarbonats ist verschiedenartig. Viele Mineralquellen enthalten Soda, z. B. die von Karlsbad, von Burtscheid bei Aachen, von Vichy usw. Besonders aber häuft sich Soda in gewissen Landseen derartig an, daß sich eine regelmäßige Benutzung darauf gründet. Zum Beispiel ist dies bei Memphis in Unterägypten seit alter Zeit der Fall. Dort sind, etwa fünf Meilen vom Nil entfernt, mehrere Seen vom Umfange eines Teichs bis zu 5 Meilen Länge und 1½ Meilen Breite.

Diese werden durch sodahaltige Quellen gespeist, deren Wasser 1—1½° Bé zeigt, während das Wasser der Seen infolge der Verdunstung 28—30° Bé bekommt. Im Sommer trocknen die kleineren völlig, die größeren am Rande aus, so daß man die feste Masse sammeln kann. Diese wird von Alexandrien in Mengen von etwa 2500 Tonnen jährlich unter der Bezeichnung »Trona« verschickt. Auf die Umkehrung der beiden Silben führt man das Wort Natron zurück.

Also gibt es natürliche Soda. Tatsächlich ist es das erste Alkali, welches für technische Zwecke benutzt worden ist.

Auch in Rußland, in Indien und Kalifornien gibt es solche Seen. Man gewinnt daraus Rohsoda in ähnlicher Weise wie das Seesalz aus dem Meerwasser.

Anders ist die Gewinnung des sogenannten »Urao« aus einem Landsee bei der Stadt Merida in Venezuela. Dort kristallisiert ein Natriumkarbonat (etwa 80 %) neben Kristallwasser enthaltendes Salz im Sommer aus dem Seewasser am Boden, so daß es von Tauchern aus dem etwa 3 m tiefen See heraufgeholt wird.

In der großen ungarischen Ebene endlich wittert im Sommer ein Sodasalz aus dem Boden aus und wird durch Abkehren gewonnen.

Natürlich sind solche Vorkommen sehr verschieden im Gehalte und demnach im Werte. Sie sind aber verhältnismäßig leicht zu reinigen, weil die Nebenbestandteile hauptsächlich Sand und andere unlösliche Stoffe sind. Denn vor dem Reinigen von Rohsoda durch Auflösen und Eindampfen scheut man auch im Großbetriebe nicht zurück, wie dort zu zeigen ist.

Zunächst ist es wichtig, diese natürlichen Vorkommen zu erklären. Man findet darin die Anleitung für die künstliche Darstellung. Denn diese jährlich stattfindenden Neubildungen erklären sich dadurch, daß Chlornatrium umgesetzt wird, sei es durch Karbonate im Innern der Erde, sei es durch Kohlensäure und Ammoniak in Lösungen. Darauf beruhen die beiden Hauptverfahren der Darstellung.

Im übrigen ist, wenn nun die Darstellungsverfahren angeschlossen werden, ein älteres Verfahren an die Spitze zu stellen.

Die erste künstliche Darstellung von Soda, die seit dem Mittelalter bekannt ist, beruht auf dem Verbrennen bzw. Veraschen geeigneter Pflanzen, sie knüpft an die in der Natur stattfindende Verarbeitung von Chlornatrium durch Vermittlung der Pflanzen an, bei welchen die sogenannten Pflanzensäuren ihre Rolle spielen.

Im Meere oder am Meeresgestade wachsende Pflanzen nehmen vorzugsweise Chlornatrium auf und verarbeiten dieses zu Natriumoxalat, Natriumtartrat usw. Kurz, die Säfte von Fucusarten und von Kräutern, die am Meeresstrande wachsen, hinterlassen, wenn man sie verascht, Natron, zunächst an Pflanzensäuren gebunden, dann in Form von Soda; denn beispielsweise ist:

$$\underset{\text{Natriumoxalat}}{Na_2C_2O_4} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Auf die Herstellung und Verarbeitung solcher Pflanzenaschen hat sich zuerst die Sodadarstellung begründet. »Barilla« heißen solche Aschen, die aus Spanien kommen; »Salicor« oder »Blanquette« an französischen Küsten gewonnene.

Auch jetzt hat die Sache noch insofern Bedeutung, als diese Pflanzenaschen mitunter noch einen wertvollen Bestandteil, Jod, enthalten, welches hauptsächlich aus dieser Quelle stammt. Sie werden dann durch Auslaugeprozesse, auf die bei »Rohsoda« näher einzugehen ist, auf lösliche Salze verarbeitet. An solche Pflanzenaschen knüpft also zunächst die Entwicklung der ganzen Sodaindustrie an.

Wie erwähnt, sind es besonders Spanien und Frankreich, welche diese Aschen liefern; diese beiden Länder versorgten bis zum Ende des 18. Jahrhunderts Europa mit Soda aus diesen Rohstoffen, da die natürliche Soda aus Ägypten usw. nur wenig herkam.

Ferner bestand zwischen spanischen und französischen Sodaaschen ein merklicher Unterschied zugunsten der ersteren, so daß auch Frankreich von Spanien kaufen mußte. Dieser Umstand veranlaßte namentlich die Franzosen, Verbesserungen zu suchen, um den Spaniern gleichzukommen. Sie formulierten die Aufgabe:

»aus dem Kochsalze eine der Barilla an Güte und Wohlfeilheit gleichkommende Soda zu liefern«.

Die Aufforderung, Soda zu machen, ist der Typus einer technischen Aufforderung. Es wird nicht etwa aufgefordert, reines Natriumkarbonat zu machen, sondern das brauchbare Produkt, Barilla, aber dieses ebenso gut und ebenso billig, wie es geliefert wurde, auf anderem Wege herzustellen.

Diese Aufforderung erging öffentlich. Die Akademie der Wissenschaften zu Paris setzte große Geldpreise dafür aus, und viele Vorschläge wurden gemacht, bis 1793 Nicolas Leblanc mit einem Verfahren hervortrat, welches als eine gute Lösung der Aufgabe erkannt wurde und bis heute eine große Rolle spielt, obwohl demselben ein mächtiger Nebenbuhler in dem Ammoniakverfahren erstanden ist.

Der »Leblancsche Prozeß« liefert in der Tat ein der »Barilla« sehr ähnliches Rohprodukt, welches weiter zu reinigen ist.

Demgemäß unterscheiden wir:

A. Herstellung der Rohsoda nach Leblanc;

B. Reinigung der Rohsoda und

C. Verarbeitung der entstehenden Rückstände und Nebenprodukte.

Die Sodabildung erfolgt beim Erhitzen von »Sulfat« (aus Kochsalz) mit Kreide und Kohle, und zwar nimmt man nach Leblancs Vorschrift: 100 Teile Sulfat, 100 Teile Kreide und 50 Teile Kohle.

Der beim Erhitzen eines solchen Gemenges eintretende Vorgang ist ziemlich verwickelt. Die einfache Umsetzung von Sulfat und Calciumkarbonat, welche gleich zu Soda führen würde, erfolgt nicht.

Das Sulfat wird aber durch Kohle zu Sulfid reduziert, und dann wirkt Calciumkarbonat ein. Also hat man folgende zwei Prozesse als die hauptsächlichsten anzusehen:

I.	Na_2SO_4	+	$2\,C$	=	Na_2S	+	$2\,CO_2$
	Natriumsulfat		Kohlenstoff		Natriumsulfid		Kohlensäure;
II.	Na_2S	+	$CaCO_3$	=	Na_2CO_3	+	CaS
	Natriumsulfid		Calciumkarbonat		Natriumkarbonat		Calciumsulfid.

Nebenvorgänge sind:

III.	$CaCO_3$	+	C	=	CaO	+	$2\,CO$
	Calciumkarbonat		Kohlenstoff		Calciumoxyd		Kohlenoxyd;
IV.	Na_2CO_3	+	CaO	=	Na_2O	+	$CaCO_3$
	Natriumkarbonat		Calciumoxyd		Natriumoxyd		Calciumkarbonat.



Fig. 33. Sodaofen.

Das Auftreten von Kohlenoxyd erscheint hier nebensächlich; im Betriebe ist es wesentlich, weil die blauen Flämmchen des Kohlenoxyds das Ende des Prozesses anzeigen.

Ebenso wird die Bildung von Natriumoxyd nicht vernachlässigt, sondern in näher anzugebender Weise vermehrt und benutzt.

Alles dies hat zu Benutzung von Apparaten und zu Einführung von Methoden geführt, welche auch für andere Betriebe wesentlich sind.

Dies ergibt sich aus folgendem.

Statt, wie zunächst richtig erscheint, alles fein zu mahlen und innig zu vermengen, hat es sich als besser erwiesen, grobe Stücke zu verwenden, damit die durch Verschmelzung entstehenden Blöcke porös ausfallen.

Die Öfen sind so eingerichtet, daß das Gemenge erst lange Zeit vorgewärmt wird, ehe es ins Feuer kommt. Das letztere muß so stark sein, daß die ganze Masse in breiigen Fluß gerät, und ist immer »oberschlächtig«, wie die Figur 33 zeigt.

Dies hat den Vorzug, jede Oxydation auszuschließen; aber auch den Nachteil, Verluste durch Verflüchtigung herbeizuführen.

Man verliert ein bis mehrere Prozente Natriumverbindungen dadurch. Sobald die Masse im Ofen erweicht, muß mittels Krücken bei einer auf 1000° zu schätzenden Temperatur stark gearbeitet werden. Wenn die blauen Flämmchen des Kohlenoxyds erscheinen, wird »gezogen«, d. h. in Wagen von Eisenblech, welche vorrollen, hineingekrückt und in diesen erkalten gelassen.

Die Handarbeit wird erspart durch Drehofen (revolving furnace oder revolver genannt), die als Hauptteil einen drehbaren, liegenden Zylinder von 3,3 m Länge und 2,5 m Durchmesser, innerlich mit feuerfesten Steinen ausgefüttert, haben. Dieser wird in Drehung versetzt, nachdem die vorgewärmte Masse eingetragen wurde.

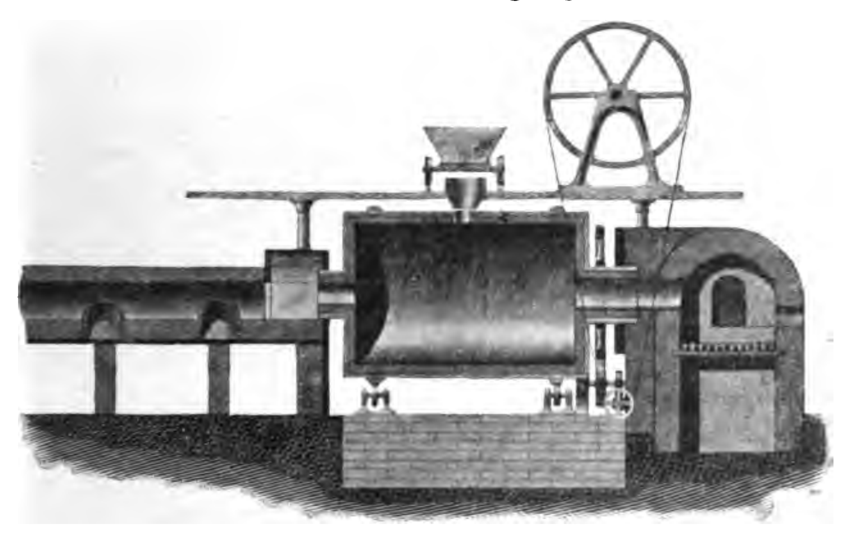


Fig. 34. Drehofen für Soda.

In den Zylinder schlagen die Feuergase eines Ofens hinein, erhitzen die Masse oberschlächtig und ziehen dann in ein Pfannengewölbe ab, wo sie noch zum Abdampfbetriebe dienen, ehe sie in den Schornstein abziehen. Figur 34 zeigt also den Drehofen als Mittelstück.

Nachdem die Masse im Zylinder etwa zehn Minuten durch Feuergase erhitzt worden ist, läßt man den Zylinder eine halbe Umdrehung machen, was durch die mit seitlich angebrachtem Getriebe in Verbindung stehenden Rollen bewirkt wird. Die Rollen greifen in kannellierte Rippen ein. Dann wird wieder fünf Minuten Ruhe gegeben und von neuem gedreht. So geht es weiter, bis die Masse in Fluß gerät, was nach etwa einer Stunde der Fall ist.

Nun wird ununterbrochen weitergedreht, so daß etwa in drei Minuten je eine Umdrehung stattfindet. Dabei kann man durch Schaulöcher beobachten, auch Proben nehmen und nach denselben Kennzeichen urteilen, wie bei anderen Öfen, ohne Handarbeit zu bedürfen. Wenn die Masse »fertig« ist, wird stillgestellt und durch Klappen, die zu beiden Seiten der Füllöffnung angebracht sind, entlassen.

Die Temperatur der Schmelze ist auf 932° bestimmt worden; sie geht bis zu 1000°. In solchem Drehofen kann man so viel machen wie in fünf Handöfen und spart natürlich nicht nur Handarbeit, sondern auch Brennstoff, da eine so hohe Temperatur um so schwieriger herzustellen ist, je kleiner die Einrichtung.

Gewöhnlich liefert der Drehofen 20 Tonnen pro Tag; die Tonne Rohsoda stellt sich um 4 Mk. billiger als im Handofen. Deshalb werden Drehofen immer eingeführt, wo genügender Absatz ist, und zwar gilt dies nicht bloß für Soda, auch für Sulfat, Chromat, Zement usw. Ausgeschlossen ist dadurch das andere aber nicht.

Aus dem Schmelzprozess der einen oder anderen Art geht ein Produkt hervor, welches aussieht wie »Barilla« und in der Tat nicht viel besser ist; es enthält ungefähr:

I. l ö s l i c h e Verbindungen, Natriumkarbonat, Natriumhydroxyd, auch Natriumsulfat . . . . 45 %;

II. u n l ö s l i c h e oder schwerlösliche Verbindungen:
   a) Calciumsulfid . . . . 30 %,
   b) Calciumkarbonat und Calciumoxyd . . . . . 15 %,
   c) andere Nebenstoffe . . . . 10 %.

Das so erzielte Produkt ist Rohsoda, welche man in der ersten Zeit warm von den Sodaöfen abgeholt hat, wie die Semmel vom Bäcker, welche aber nun schon lange den Anforderungen nicht mehr genügt.

Hochprozentige, brauchbare Soda ist also auch aus dieser »Rohsoda« erst durch einen besonderen Prozeß zu gewinnen.

Der hierfür ausgearbeitete, in beliebig großem Maßstabe zu betreibende A u s l a u g e prozeß ist für viele ähnliche Betriebe, für Kaliumkarbonat usw., das Muster und als solches seinem Wesen nach klarzustellen.

Man muß alle diese Arbeiten in rationeller Weise, ohne Verschwendung, zustande bringen, wenn ein Verfahren, das nicht das einzig mögliche ist, sondern mit anderen zu konkurrieren hat, bestehen soll, und verfährt z. B. in diesem Falle wie folgt:

Die großen Blöcke der erstarrten Masse läßt man zunächst 1—2 Tage liegen, damit sie Wasser anziehen und dadurch etwas zer-

fallen. Längeres Liegen hat aber ungünstige Wirkung, weil aus dem Calciumsulfid wieder Sulfat entsteht und Umsetzungen eintreten.

Nach ein- bis zweitägigem Liegen kann man die Blöcke leicht zerschlagen und dann Auslaugeverfahren anwenden. Diese unterscheiden sich wieder grundsätzlich von der Art des Arbeitens mit kleinen Mengen. Denn die letztere Art besteht darin, daß man gut zerkleinert, mit dem Lösungsmittel behandelt, die Lösung abgießt oder abfiltriert und die Anwendung des Lösungsmittels, also hier des Wassers, wiederholt, bis alles Lösliche davon aufgenommen ist.

Dabei bekommt man Lösungen verschiedener Stärke und schließlich dünne Lösungen; man gebraucht folglich mehr Wasser, als nötig ist, und muß dieses wieder verdampfen.

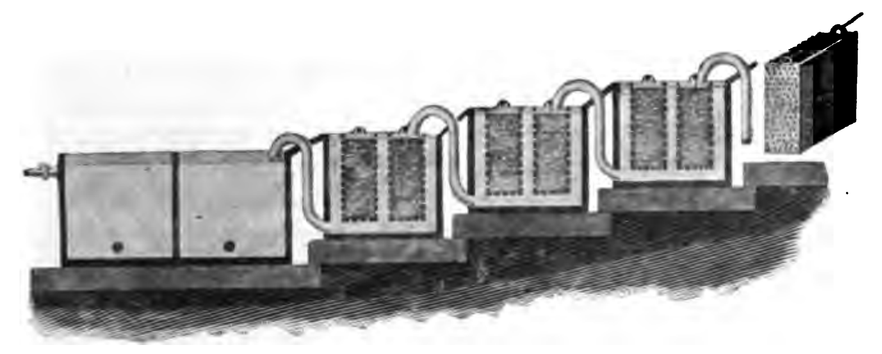


Fig. 35. Auslaugekästen für Soda.

Richtig arbeitet man, wenn man nur eine Art von Lösung darstellt, und zwar nur konzentrierte Lösung, ohne jedoch etwas von den Stoffen, um die es sich handelt, ungelöst zu lassen. Dieses Ziel ist vollkommen zu erreichen. Man muß aber achten: erstens auf die Temperatur, welche durch die Löslichkeitsverhältnisse der betreffenden Stoffe oder aus anderer Rücksicht sich ergibt; zweitens auf den Aggregatzustand der Massen und drittens auf die richtige Bewegung des Wassers bzw. der Lösungen, die entstehen.

Was die Temperatur betrifft, so würden sich hier 32° für das Wasser empfehlen, weil bei dieser Temperatur das Maximum der Löslichkeit von Natriumkarbonat liegt. Man hat aber gefunden, daß bei etwas höherer Temperatur die Bildung von Natron vervollständigt wird, und darin liegt ein Vorteil. Deshalb arbeitet man bei 45—50° C.

Der Aggregatzustand der auszulaugenden Masse ist in diesem und in den meisten derartigen Fällen nicht derjenige feingemahlenen Pulvers, weil dieses zu sehr zusammenbackt und alle Ableitungsrohre verstopft.

Man verwendet grobe Stücke, welche zunächst, wie ein Schwamm, das Wasser ansaugen und von selbst allmählich zerbröckeln.

Die Apparate endlich mit ihrer Zu- und Ableitung von Wasser und Lösung sehen sehr verschieden aus und sind für jeden Zweck etwas anders. Aber allen liegt das gleiche Prinzip zugrunde, nämlich dasjenige des Gegenstroms. Man führt das Wasser der auszulaugenden Masse entgegen. Es ist also nur an Beispielen nachzuweisen, wie diesem allgemeinen Grundsatze in dem besonderen Falle, bei Soda, entsprochen wird.

Die einfachste, jetzt nicht mehr übliche, aber das Wesen der Sache am deutlichsten zeigende Einrichtung ist folgende.

Man hat eine größere Zahl, 12—14, siebartig durchbrochener eiserner Kästen, welche mit Rohsoda beschickt werden und tragbar sind. Diese Kästen passen in geräumige Behälter, welche auf Treppen so angeordnet sind, daß das Wasser, welches in den obersten Behälter fließt, allmählich seinen Weg durch die Kästen mit Rohsoda hindurch verfolgt; dadurch entsteht eine gesättigte Lösung.

Dies ist der erste Strom, derjenige, welcher fortlaufend nur eine Art von Lösung, nämlich konzentrierte, liefert. Er führt dazu, daß die Masse in dem obersten Kasten zuerst vollständig ausgelaugt wird; dann hat man in diesem Rückstand und nimmt ihn fort. Zugleich rückt man mit den anderen Kästen nach und setzt unten einen frischen in die Reihe. So entsteht die zweite Bewegung, der »Gegenstrom«. Dadurch wird immer von Zeit zu Zeit oben ein Kasten mit Rückstand fortgenommen, während unten ein frischer in die Reihe gelangt. Also hat man im ganzen folgendes Bild des Gegenstroms:

Wasser ————————→ gesättigte Lösung.
Rückstand ←———————— Rohsoda.

Den Apparat erläutert Figur 35.

In diesem einfachsten Falle bewegt man auch die auszulaugende Substanz, die Rohsoda, bis sie Rückstand wird. Dabei hängt es von der richtigen Regelung, einerseits des Wassers, anderseits der Zeitabschnitte, in welchen man mit den Kästen vorrückt, ab, jeden Fehler zu vermeiden. Man braucht weder zuviel Wasser zuzuführen, noch irgend etwas Lösliches in dem Rückstand zu belassen. Vielmehr erhält man bei richtiger Arbeit stets an der einen Seite nur gesättigte Lösung, an dem anderen Ende nur Rückstand.

Das Wesentliche, was durch den Gegenstrom bewirkt wird, ist, daß frisches Wasser nur auf diejenige Masse, die fast alles abgegeben hat, also nur noch schwer abgibt, geführt wird, während die beinahe

gesättigte Lösung, die schwer aufnimmt, nur mit frischer, also leicht abgebender Masse zusammentrifft.

Dieses Wesen der Sache ist nicht bei jedem neueren Apparat so deutlich erkennbar; sie sind zweckmäßiger, aber nicht so einfach eingerichtet.

Besser, z. B. für Soda passend, ist, auf denselben Grundsätzen beruhend, der nach Angaben des Physikers Heinrich Buff hergerichtete Apparat, bei welchem sämtliche Kästen auf einer Ebene stehen und nicht bewegt werden (vgl. Figur 36).

Die Bewegung des Lösungsmittels verläuft z. B. durch vier Kästen in folgender Weise. Jeder der vier Kästen ist derart hergerichtet, daß die Soda auf einem Siebboden lagert, während Wasser

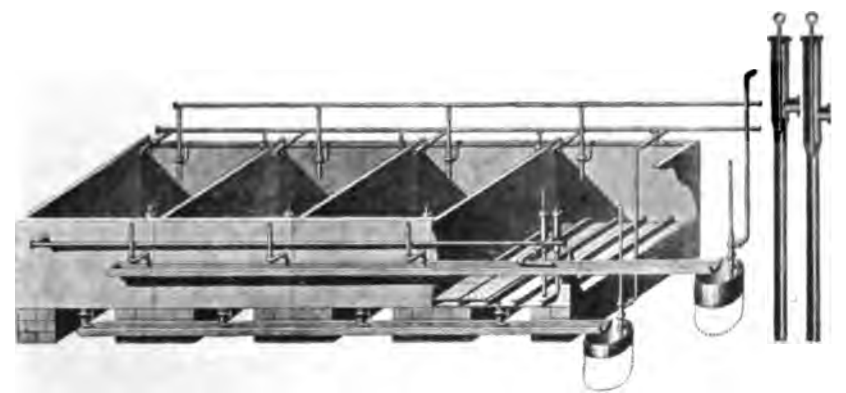


Fig. 36. Auslaugeapparat für Soda.

auffließt, so daß sich die Lösung unter dem Siebboden ziemlich klar ansammelt.

Von dort tritt sie in ein Rohr mit tiefstehendem Ventil. Öffnet man dieses Ventil, während weiteres Wasser zufließt, so wird die dünne Lösung übergedrückt in einen zweiten, ebenso hergerichteten Kasten, und wenn man die vierfache Menge Wasser auf den ersten Kasten fließen läßt, so kann man nacheinander durch Öffnung der verbindenden Rohre alle vier Kästen bis zu einer gewissen Höhe anfüllen.

Der Erfolg ist, daß in Nummer 1 völlig ausgelaugte Sodamasse, von Wasser durchtränkt, bleibt, während Nummer 4 eine völlig gesättigte Lösung enthält. Denn dorthin kam das Wasser, indem es langsam vier aufgehäufte Massen durchdrang.

Man sperrt also Nummer 1 von den anderen Kästen ab, entläßt zunächst das Wasser durch einen ganz unten angebrachten Hahn, räumt den ausgelaugten Rückstand der Rohsoda aus und füllt neue ein. Währenddessen läßt man die gesättigte Lösung von Nummer 4

durch Ventil und unteren Hahn ab, während frisches Wasser auf Nummer 2 fließt.

Also ist der eine Strom klar vor Augen. Das auffließende Wasser verwandelt sich in gesättigte Lösung, wenn alles, wie eben erörtert, richtig geleitet wird.

Der Gegenstrom kommt hierbei nicht dadurch zustande, daß man die Kästen selbst von Stufe zu Stufe entgegenträgt. Er wird aber tatsächlich dadurch bewirkt, daß man die Reihenfolge der Kästen in gewissen Zeitabschnitten ändert, genau so, wie es schon beim Lösen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auseinandergesetzt wurde, und wie es dem Prinzip des Gegenstroms entspricht.

Man hat zuerst die Kästen: 1, 2, 3, 4 in Arbeit;
dann „ „ 2, 3, 4, 1,
„ „ „ 3, 4, 1, 2,
endlich „ „ 4, 1, 2, 3.

Der Zustand in den Kästen wechselt somit von Zeit zu Zeit, und zwar so, daß frisches Wasser immer die am meisten ausgelaugte Masse trifft und die dem Sättigungszustande nahe gebrachte Lauge zuletzt noch über ganz frische Masse hingeführt wird.

Dies in allen technischen Betrieben wesentliche Prinzip ist von nun ab einfach als dasjenige des Gegenstroms zu bezeichnen.

Die so erhaltene Lauge enthält als Hauptbestandteile Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd, auch Sulfat, außerdem aber Chlornatrium und Sulfite; ferner Schwefelnatrium und infolgedessen in der Regel Eisenverbindungen als Doppelsalze, die beim Eindampfen dunkle Färbung hervorrufen.

Zunächst läßt man absitzen und klären. Das Eindampfen erfolgt dann nach den bei Kochsalz gegebenen Regeln, mit ähnlichen Vorrichtungen zum Herausschaffen des Salzes usw.

Dampft man bis zur Trockne, so erhält man „kalzinierte Soda“, d. h. Natriumkarbonat mit allen erwähnten, in Lösung befindlichen Nebenstoffen. Besser ist es, nur bis zu einem gewissen Grade einzudampfen, so daß Natriumkarbonat mit einem Molekül Wasser auskristallisiert, welches beständig entnommen wird, und eine Mutterlauge bleibt, welche auf Natriumhydroxyd verarbeitet werden kann. Dann hat man ununterbrochenen Betrieb, beständige Zuleitung von Lauge, beständige Entnahme der auskristallisierenden Soda.

Dazu dient insbesondere die Thelen'sche Abdampfpfanne. In einer halbrunden Pfanne wird ein großes System von Stangen, welche schrägstehende Schaufeln tragen, beständig umgetrieben. Die Schaufeln berühren, indem sie durch die Lauge gehen, den Boden der Abdampf-

pfanne, nehmen die auskristallisierte Soda mit, führen sie bis über den Rand der Pfanne und lassen sie dort in einen Trockenapparat fallen (vgl. Figur 37).

Die Zeichnung stellt das System von Stangen mit den Schaufeln als solches dar. Ferner sieht man, daß die Pfanne schalenförmig gestaltet ist, und daß die Schaufeln unten über Boden schleifen, während sie oben immer wieder frei werden und Raum lassen.

Dies geht fort, bis die Mutterlauge so konzentriert wird, daß sie das Produkt stark verunreinigt. Dieses Produkt, der Hauptsache nach Natriumkarbonat mit einem Molekül Kristallwasser, wird kalziniert, d. h. von Wasser völlig befreit. Es behält aber natürlich andere Nebenstoffe.

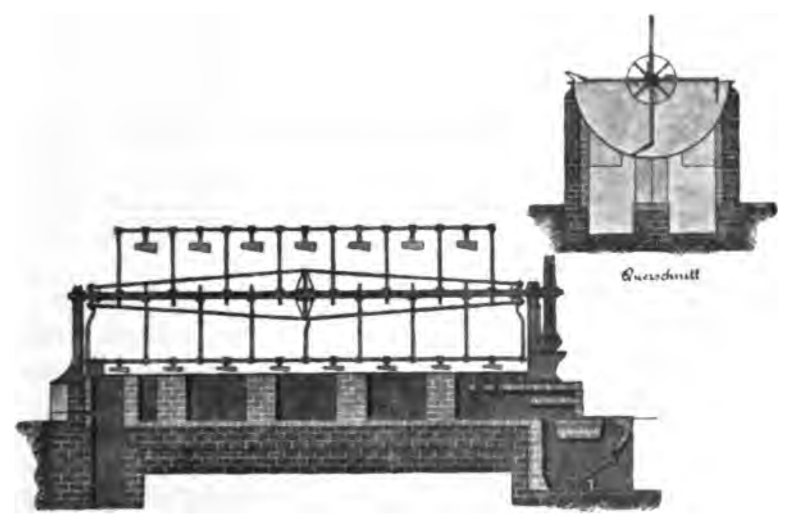


Fig. 37. Thelen'sche Pfanne.

Immer ist etwas Natriumhydroxyd vorhanden; es wird verlangt, daß Schwefelnatrium mittelst Bleipapiers nicht nachzuweisen ist, und daß unlösliche Stoffe nicht mehr als $1—1^{1}/_{4}$ % ausmachen, Wasser höchstens $^{1}/_{2}$ %. Dagegen macht ein Gehalt von Chlornatrium, sogar auch Natriumsulfat, für die meisten Verwendungen wenig aus.

Im ganzen gewinnt man also:

1. kalzinierte Soda von unbestimmtem Gehalt an Natriumkarbonat. Der letztere beträgt wohl 98 %, oft aber weniger;
2. stark verunreinigte Lauge mit einem wertvollen Bestandteil: Natriumhydroxyd.

Deren Verarbeitung folgt bei Ätznatron.

Neben dieser kalzinierten kommt kristallisierte Soda in Be-

tracht. Sie bietet durch ihre Form Garantie für die Reinheit, sofern keine isomorphen Salze vorhanden sind; dagegen hat sie den Übelstand des großen Wassergehalts: eine Tonne Kristalle enthält 630 kg Wasser.

Zur Darstellung löst man kalzinierte Soda in heißem Wasser bis zur Sättigung, läßt abklären und dann in eisernen Gefäßen erkalten; dadurch kühlt sich die Lösung schnell ab und setzt feste Krusten an.

Der Leblanc'sche Prozeß liefert also als Nebenprodukt wie erwähnt: Ätznatron. Außerdem gewinnt man aus den Rückständen Schwefel. Beides ergänzt ihn derartig, daß er noch betrieben wird.

Was aber das Hauptprodukt, die Soda, betrifft, so verläuft die Sache nicht befriedigend. Die Umsetzung ist so verwickelt, daß die Rohsoda nicht zur Hälfte aus Natriumkarbonat besteht, und die Reinigung führt zu kalzinierter Soda von unbestimmtem Gehalt.

Von diesem Gesichtspunkte aus steht der Ammoniaksodaprozeß höher. Er beruht auf folgenden, lange bekannten Vorgängen:

I. $$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Chlornatrium, Ammoniak, Kohlensäure, Wasser, Natriumbikarbonat (primäres oder saures Salz), Chlorammonium.

II. $$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Natriumbikarbonat, Natriumkarbonat, Kohlensäure, Wasser.

III. $$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

Chlorammonium, Calciumhydroxyd, Ammoniak, Calciumchlorid, Wasser.

Dadurch ist wieder einer der Vorgänge, welche alljährlich von neuem Soda in der Natur entstehen lassen, klargestellt. Eine natürliche Chlornatriumlösung vermag, wenn sie ammoniakalisch wird, Soda zu bilden. Ammoniakalisch kann sie aber leicht dadurch werden, daß Fäulnis- und Verwesungsprozesse Ammoniak hineinliefern. Wenn dies geschehen ist, führt die Einwirkung von Kohlensäure der Luft oder aus einer anderen Quelle schließlich zu Soda. Was den großen Betrieb in der Technik, der nach diesem Muster stattfindet, betrifft, so scheinen nach den Gleichungen II und III wiedergewonnen zu werden:

1. die Kohlensäure, soweit sie nicht in die Form von Soda übergeht;
2. Ammoniak, und zwar die ganze Menge, die angewendet wird.

Wesentlich für den Vorgang sind folgende Eigenschaften des Bikarbonats:

Natriumbikarbonat kristallisiert in monoklinen Tafeln und stellt in der Regel ziemlich harte, schwer lösliche Krusten dar; sie werden schon unter 100°, also beim Kochen der wässerigen Lösung, zersetzt.

Bei 32° lösen 100 Teile Wasser nur 11 Teile Natriumbikarbonat, während bei dieser Temperatur 59 Teile Natriumkarbonat gelöst sind. Bei niederer Temperatur ist das Bikarbonat noch weniger löslich. Es scheidet sich aus.

Zu diesem günstigen Umstande, daß man gleich ein kristallinisches Produkt erhält, kommt der Vorteil, daß man Salz in Lösung, also natürlich vorkommende Salzsole, verarbeiten kann.

Ferner sind es zwei aufeinanderfolgende Prozesse, die zu fertigem, guten Natriumkarbonat führen, während man nach Leblanc, von Chlornatrium ausgehend, vier Prozesse nötig hat: Sulfatbildung, Rohsodaschmelze, Auslaugen der letzteren, Eindampfen und Kalzinieren.

Alles dies hat schon früh zu Versuchen Anlaß gegeben, und zwar haben Schlösing und Rolland 1855 zu Puteaux bei Paris regelmäßigen Fabrikbetrieb eingerichtet. Dieser Betrieb, welcher in zwei Jahren 300 Tonnen (zu 1000 kg) Soda hervorbrachte, schloß damit ab, daß das Verfahren nicht lebensfähig sei. Wenn daher 40 Jahre später das Verfahren große Bedeutung erlangt hat und jetzt das herrschende ist, so lohnt es sich, an dem Beispiel die Gründe festzustellen, die solche Verzögerung eines wichtigen Fortschrittes veranlaßt haben.

Es wird sich zeigen, daß die neueren Apparate das Verfahren lohnend machen, während die älteren einen zu großen Verlust an Ammoniak, der verhältnismäßig teueren Stickstoffverbindung, bedingten. Dies ist ein Beweis für den in der Einleitung aufgestellten Satz, daß in der Technik das beste Verfahren und das schönste Produkt keinen Wert haben, wenn sie nicht in lohnender Weise ausgeführt und benutzt werden können.

Demgemäß war das Ammoniaksodaverfahren ohne Wert, solange man es mit ungenügenden Apparaten betrieb. Jetzt gehört es zu denjenigen, die jährlich große Werte erzeugen. Die Verbesserung der Apparate eingeführt zu haben, ist das Verdienst von E. Solvay in Couillet.

Deshalb nennt man das ganze Verfahren wohl den Solvay-Prozeß, obwohl der Prozeß als solcher lange vorher bekannt, auch im großen versucht war. Das Wesentliche der Neuerung ergibt sich aus folgendem.

Der Apparat, mit welchem Schlösing und Rolland arbeiteten, besteht aus vielen Zylindern mit viel Rohrleitung, wie Figur 38 zeigt. Ammoniakgas wird eingeleitet in eine 30 prozentige Chlornatriumlösung. Darauf folgt der Kohlensäurestrom in zweierlei Form: unreine Kohlensäure, die in allgemein gebräuchlicher, bald näher zu beschreibender Art aus Kalkstein entwickelt wird, und reine aus Natriumbikarbonat.

Dazu dienen horizontal liegende Zylinder aus Eisenblech, die durch Rohrleitungen miteinander in Verbindung stehen und zu kühlen sind. Während die Flüssigkeit durch dieselben langsam fließt, werden die Gase in umgekehrter Richtung bewegt, und zwar durch einen Ventilator angesaugt, so daß dem Prinzip des Gegenstroms entsprochen wird.

Der Strom der Kalkofengase, der viel Luft neben Kohlensäure enthält, reißt natürlich Ammoniak mit; dieses wird durch einen Turm mit Wasserberieselung ziemlich wiedergewonnen. Da aber die Zylinder Rührvorrichtungen haben (vgl. Figur 38 rechts oben), um die Krustenbildung zu vermeiden, so sind Undichtigkeiten wohl kaum zu verhindern gewesen.

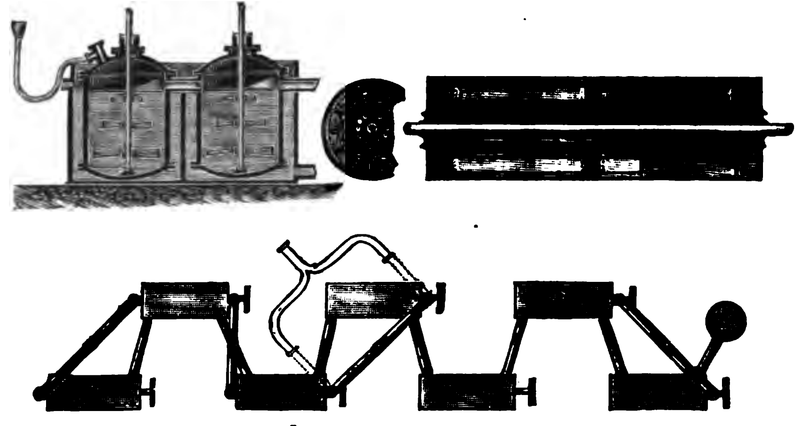


Fig. 38. Älterer Apparat für Ammoniaksoda.

Nach denselben, oft erwähnten Grundsätzen suchten Schlösing und Rolland die Aufgabe mit Hilfe stehender, gekühlter Apparate zu lösen, nämlich dadurch, daß mehrere gleich hergerichtete Zylinder miteinander verbunden werden und der Gasstrom hindurchgeht, ebenfalls der Flüssigkeit entgegen (vgl. Figur 38 links oben).

Da aber die Rührvorrichtung dazu beiträgt, Verluste herbeizuführen, und das Ammoniak nicht wohl wiederzugewinnen ist, so war eine neue Herrichtung der Apparate nötig.

Diese neuen, von E. Solvay erfundenen Apparate bestehen aus einem einzigen Gefäß, statt aus vielen untereinander verbundenen, ohne Rührapparat. Der Verlust von Ammoniak an den Verbindungsstellen ist daher ausgeschlossen. Man arbeitet sogar unter Druck, ohne daß Ammoniak entweicht.

Dabei ist dem Prinzip des Gegenstroms vollständig entsprochen. Auch hier vollzieht sich die Reaktion nicht in einem einzigen Raume mit Unsicherheit, sondern in mehreren Räumen mit sicherem Abschluß. Dann aber muß man fragen: Worin besteht denn das wesentlich Neue? Es besteht darin, daß die erforderliche Anzahl von Räumen nicht durch Aneinanderreihung von Apparaten, die untereinander mangelhaft verbunden sind, geschaffen wurden, sondern dadurch, daß man in einem

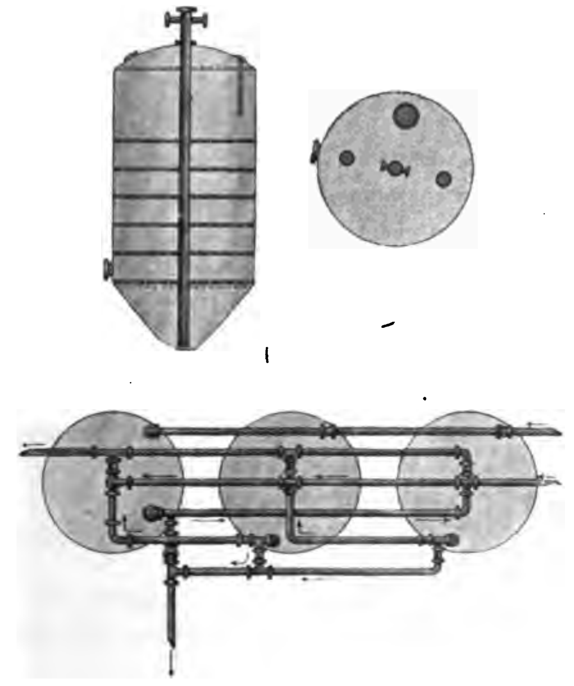


Fig. 39. Solvay-Apparat.

einzigen, gut geschlossenen Apparat die nötige Anzahl von Abteilungen in passender Weise herrichtete.

Unter starkem Druck wird die Kohlensäure in einen Kessel eingepreßt, der bis zu 15 m Flüssigkeit enthalten kann.

Der Solvay'sche Apparat besteht aus einem innen verzinnten Eisenblechzylinder von 11—16 m Höhe, der fast ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist. In den Zylinder sind eine Anzahl durchlochter Metallplatten eingesetzt, so daß im Innern sechs oder mehr Abteilungen entstehen, den einzelnen Apparaten entsprechend. Dies erkennt man auf Figur 39 (links oben).

Die Salzsole wird mit Ammoniak versehen, ehe man sie einfüllt. Dann aber wird die Kohlensäure unten in den Zylinder eingepreßt mit einem Drucke von 1—1½ Atmosphären. Sie muß sich überall durchpressen und verhindert die Absätze von Krusten des entstehenden Natriumbikarbonats, während zugleich sehr innige Berührung und starke Bewegung erzielt wird, in jeder Abteilung.

Indem das gepreßte Gas allmählich sich ausdehnt, tritt Temperaturerniedrigung ein, welche die Erwärmung der Flüssigkeit aufhebt. Der Druck aber wirkt begünstigend auf die Reaktion, wie bei dem Weldon-Verfahren.

Die Kohlensäure aus Natriumbikarbonat reicht nicht aus; man verwendet zuerst unreinere, aus Calciumkarbonat durch Glühen in Kalköfen entwickelte; dann die aus Bikarbonat.

Das letztere bildet nur selten Salzkrusten, die durch warmes Wasser abgelöst werden müssen; meist entstehen in der Bewegung feine Kristalle, die nach unten sinken, so daß man jede halbe Stunde unten eine Masse abziehen kann, die viel Kristalle enthält und nicht mehr nach Ammoniak riecht.

Die Herstellung der ammoniakalischen Sole verläuft in folgender Weise: Die Salzlösung wird in die von Ammoniak durchströmte Kolonne gehoben und sättigt sich dort mit Ammoniak, wird aber durch das mitgerissene Wasser verdünnt. Deshalb fließt sie zunächst in mit Salz gefüllte Kessel, nimmt wieder Chlornatrium auf und wird dann von Drucktöpfen aufgenommen, welche sie in die von Kohlensäure durchströmten Apparate befördern.

Letztere stehen in Reihen nebeneinander, sind durch Rohrleitungen verbunden und werden mit Hilfe der Luftpumpen gespeist, wie Figur 40 zeigt.

Schließlich scheidet sich das schwerlösliche Bikarbonat ziemlich vollständig aus, während der ebenso wertvolle Salmiak, Chlorammonium, in Lösung bleibt. Man hat also die vollständige Trennung einer festen Substanz von einer Flüssigkeit in großem Maßstabe zu bewirken, und zwar muß man etwa unvermeidliches Auswaschen auch besonders regeln, weil man sonst zuviel von der festen Substanz dabei löst.

Diese Aufgabe wird in der Technik durch Anwendung von Filtern, die mit Saugvorrichtung versehen sind, oder durch Schleuderapparate gelöst.

Wenn von solchen Filtern die Rede ist, darf man aber nicht an Papier denken. Die Filter in diesem technischen Betriebe sind durchlochte Bleche, zwei übereinander, zwischen welchen Kies und

Sand angebracht und die auch wohl mit Leinwand überspannt sind; unter denselben wirkt die Luftpumpe.

Auch die Schleuderapparate haben als Filtervorrichtung ein durchlochtes Blech, welches mit Tuch überspannt ist. Diesem Blech ist aber die Form einer Trommel gegeben. Diese Siebtrommel ist auf kleiner Scheibe befestigt und wird in schnelle Drehung versetzt etwa dadurch, daß man die Drehung einer großen Scheibe auf die kleine überträgt.

Wenn z. B. die Durchmesser der beiden Scheiben sich wie 1 : 7 verhalten und man die große Scheibe in einer halben Minute 50 mal dreht, so läuft die Trommel gleichzeitig 350 mal um ihre Achse. Da

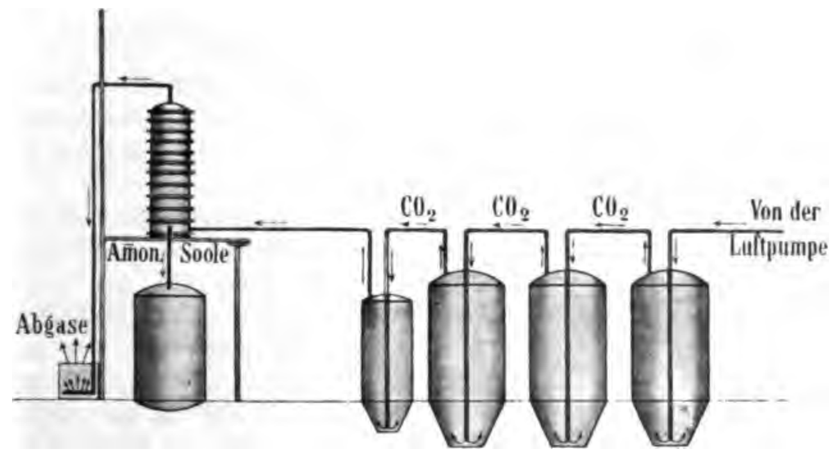


Fig. 40. Apparate für Ammoniaksoda.

dies nun durch Anwendung von Maschinen noch bedeutend gesteigert werden kann, so sind Filterwirkungen jeder Art in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit mit Schleuderapparaten — sogenannten Zentrifugen — zustande zu bringen.

Dazu kommt, daß man in den Schleuderapparaten „decken“ kann, d. h. die in der Trommel nach dem Abschleudern der Flüssigkeit verbliebene Masse kann ausgewaschen werden, indem man den Apparat von neuem in Bewegung setzt und Wasser einspritzt.

Die Apparate eignen sich daher für viele Arbeiten in der chemischen Industrie, so daß darauf oft Bezug zu nehmen sein wird (vgl. bei Stärke und Zucker).

Beim Waschen des Natriumbikarbonats gehen 1—2 % verloren. Man verarbeitet es deshalb in diesem Zusammenhange, ohne zu waschen,

weil nur etwas Chlorammonium anhaftet, welches nachher fortsublimiert. Reines Bikarbonat für andere Zwecke wird besonders hergestellt.

Zur Überführung des Natriumbikarbonats in Soda dienen verschiedene Apparate. Ein Beispiel folge.



Fig. 41. Darstellung von Soda aus Bikarbonat.

Ein eiserner Zylinder wird von oben mit Bikarbonat beschickt. Er hat eine Anzahl hohler Platten, die mit Dampf oder mit heißen Gasen zu erhitzen und so angeordnet sind, daß das Salz von einer Platte auf die andere geschoben werden kann. So gelangt es allmählich nach unten.

Dies wird durch eine vertikale Welle, die mit horizontalen Armen versehen ist, bewirkt, wie Figur 41 erkennen läßt.

Um die Kohlensäure auszutreiben, braucht man nicht viel mehr, als 60°. Da aber auch Wasser zugegen ist und die letzten Spuren Wasser von Soda, wie angegeben wurde, schwer zu trennen sind, erhitzt man in der Regel bedeutend höher, und wird der Prozeß eine Kalzination, d. h. ein Austreiben von Wasser bei höherer Temperatur.

Die unten entnommene Soda ist feinkörnig und sehr gleichmäßig zusammengesetzt. Sie enthält gewöhnlich 98 % Natriumkarbonat, etwas Chlornatrium und Wasser. Die meisten Verunreinigungen, die bei der Leblanc-Soda zu erwähnen waren, kommen in diesem Zusammenhange nicht in Betracht.

Die aus den Schleudern ablaufende Salmiaklauge enthält viel Chlornatrium. Die Umsetzung ist unvollständig, so daß nur etwa ein Drittel in Reaktion tritt.

Die Gewinnung von Ammoniak geschieht mit Kalk in sehr aus-

gebildeten Apparaten, die später zu beschreiben sind, da sie im allgemeinen für Ammoniak gelten (siehe bei Ammoniak).

Schließlich bleibt eine Lauge, die Chlorcalcium und Chlornatrium enthält. Sie könnte allerdings noch verwertet werden, ist aber bisher meist unbenutzt. Also bis jetzt liefert dieser Prozeß keine Salzsäure. Alles Chlor des Chlornatriums geht in unschädliche, aber auch unbrauchbare Form über.

Deshalb behält der Sulfatprozeß seine noch näher zu erörternde Bedeutung, obwohl die Soda nach Solvay besser darzustellen ist.

Anwendungen der Soda. Das Natriumkarbonat findet Anwendung:

1. in der Glasindustrie für den Glassatz zur Bildung von Silikat;
2. in der Seifenindustrie — neben Ätznatron — für fettsaure Salze;
3. in der Ultramarinindustrie;
4. in der Wollwäscherei und anderen Reinigungsprozessen der Textilindustrie.

Zu diesen großen Verwendungen kommen unzählige kleinere; Herstellung von Natronsalzen aller Art, Benutzung der Soda als Alkali in der chemischen Industrie und anderen Betrieben, wo zu neutralisieren oder schwach alkalisch zu machen ist.

Die beiden erstgenannten Prozesse, die Herstellung von Glas und Seife, gehören zu den ältesten Betrieben chemischer Art, die wir kennen.

Für beide sucht man den Ursprung in Ägypten, und man kann aus dem Gesagten die Bestätigung dafür ableiten. Denn im Altertum stand, wie angegeben, nur eine Quelle für Alkali zur Verfügung: die ägyptische „Trona“. Nur mit dieser konnte man das anorganische und organische Präparat, das Glas und die Seife, machen.

Erst im Mittelalter wurde die zweite Quelle für Alkali in der Asche verbrannten Holzes gefunden, wodurch natürlich beide Betriebe mehr Umfang und Mannigfaltigkeit gewinnen konnten.

Heute bildet Chlornatrium den Ausgangspunkt in der erörterten Weise, und dies ist schließlich die Quelle, aus der alle Natriumverbindungen herstammen. Denn auch die natürliche Soda und die Natronsalze in den Pflanzenaschen führen sich, wie erwähnt, auf diesen Ursprung zurück.

Für die Beurteilung der beiden Verfahren, welche jetzt vorwiegend zur Darstellung von Soda benutzt werden und neben denen allmählich noch das elektrolytische Verfahren, ebenfalls an Chlornatrium anknüpfend, zur Geltung kommt, gehört noch die Besprechung der Nebenprodukte und der Rückstände.

Aus dem Betriebe der großen Verfahren hervorgehende Neben-

produkte sind das bei der Ammoniaksoda erwähnte Bikarbonat und das beim Sulfatprozeß auftretende Ätznatron.

Das Natriumbikarbonat enthält von allen zugänglichen Karbonaten am meisten Kohlensäure, nämlich 52,4 %. Die kalzinierte Soda enthält nur 41,5 %, die kristallisierte mit zehn Molekülen Wasser sogar nur 15 % Kohlensäure. Deshalb verwendet man Bikarbonat, wenn es auf Kohlensäure ankommt; dies findet namentlich bei Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln statt, z. B. bei Mineralwasser, bei Vichy-, Emser- und Sodapastillen, bei Backpulver usw.

Daraus folgt, daß entscheidender Wert auf die Reinheit zu legen ist, mithin Umkristallisieren und jede Art der Reinigung zur Anwendung kommt.

Wichtiger ist das andere Nebenprodukt:

Natriumhydroxyd, Ätznatron, kaustische Soda NaOH.

Eigenschaften. Zwei Moleküle Ätznatron verbinden sich mit sieben Molekülen Wasser zu einem kristallinischen Körper. Wasserfrei ist es eine spröde, weiße Masse von faserigem Gefüge, mit starker, kaustischer Wirkung. Es zieht Wasser an, und zwar unter Erwärmung, so daß z. B. Wasser von nahezu 100 ° in lebhaftes Sieden gerät, wenn man Ätznatron einträgt. Dies ist ein ungewöhnliches Verhalten. Meistens tritt beim Lösen fester Substanz in Wasser Temperaturerniedrigung ein, oft sogar eine auffallende. Außerdem wird auch Kohlensäure angezogen. Ätznatron kann also nicht wohl natürlich vorkommen.

Die Darstellung erfolgt nach mehreren Verfahren.

Zunächst ist anzuknüpfen an die beim Aussoggen der Soda verbleibende Mutterlauge, deren Gehalt an Natriumhydroxyd aus dem Verlaufe des Leblanc-Prozesses abgeleitet wurde. Die Beschaffenheit und die Art der Reinigung einer solchen stark kaustischen und stark verunreinigten Lauge sind Dinge von allgemeiner Bedeutung.

Vor allem wird darauf gehalten, daß die Lauge stark genug ist, um die Verarbeitung zu lohnen. Man nimmt deshalb bei dem Sodaprozeß darauf Rücksicht durch zwei Maßnahmen.

Die Menge des Ätznatrons wird vergrößert, wenn man den Prozentsatz der Kohle in dem Gemenge mit Sulfat erhöht und die Rohsoda mit Wasser von 50 ° auslaugt. Nachdem durch Eindampfen — häufig in Vakuumapparaten — bis zum spezifischen Gewicht 1,5 Natriumkarbonat mit Chlornatrium usw. ausgeschieden ist, behält man Ätznatron als „Rotlauge“, unreine Lauge, deren ziegelrote Farbe von

einer Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium herrührt, also Schwefel verrät.

Sie enthält noch andere Verunreinigungen; darunter insbesondere Cyanverbindungen, welche durch Mitwirkung des Stickstoffs der Luft bei dem Prozesse der Kohlenoxydbildung in der Sodaschmelze entstanden sind und entfernt werden müssen.

Beide, sowohl wie Schwefel- als die Cyanverbindungen, werden durch Oxydation bei hoher Temperatur in starker Lauge so verändert, daß das kaustische Natron nur Beimengungen behält, die seine Verwendung nicht stören.

Mit dem Schwefelnatrium gehen zwei Prozesse vor sich, bei denen zugleich das Schwefeleisen oxydiert und unlösliches Eisenoxyd, das durch Absitzen entfernt werden kann, entsteht. Die Oxydation geht erst bis zu Thiosulfat oder zu Sulfit, dann aber bis zu Sulfat bei Anwendung von Salpeter, so daß man kurz zusammenfassen kann:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{5\,Na_2S} + \underset{\text{Natronsalpeter}}{8\,NaNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} =$$

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{5\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Ätznatron}}{8\,NaOH} + \underset{\text{Stickstoff.}}{4N_2}$$

Die Wirkung des Salpeters wird unterstützt durch Luft, und für die Cyanverbindungen genügt Luft unter Druck bei höherer Temperatur. Man hat:

$$\underset{\text{Cyannatrium}}{NaCN} + \underset{\text{Ätznatron}}{NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{CO_3Na_2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Dementsprechend werden auch etwa vorhandene Sulfocyanverbindungen zersetzt. Das Hauptmittel ist also Durchpressen von Luft, nachdem in der starken Lauge 150° erzielt sind, und zwar während einer Zeit von 6—8 Stunden. Außerdem kommt Salpeter, auch wohl andere Oxydationsmittel zur Anwendung.

Die Arbeit findet in starken, eisernen Kesseln statt, die ziemlich tief sind und bis zu 20 Tonnen kaustische Soda enthalten. In diese wird die Luft unten eingeleitet, so daß sie aus feinen Öffnungen unter Druck in die heiße Lauge eintritt.

Dabei wird der Zusatz von Salpeter meistens in zwei Abschnitten, in die dünnere und in die mehr konzentrierte Lauge bewirkt, so daß die Oxydation der Schwefelverbindungen endlich bis zum Sulfat geht. Dieses sowohl wie etwas Karbonat schaden dem Produkt bei den meisten Verwendungen nicht.

Es entweichen Stickstoff sowie Ammoniak, und es scheidet sich ein Teil des Kohlenstoffs aus den Cyanverbindungen ab. Dieser nimmt

die Form des Graphits an — ein Beweis für die Heftigkeit des Vorganges und die Höhe der Temperatur. Nachdem man den Graphit usw. von der Oberfläche abgenommen hat, wird die klare, starke Lauge in Gefäße von Eisenblech abgelassen, in denen sie erstarrt.

Natürlich ist dieses Ätznatron nicht vollkommen rein, aber für die großen Zwecke geeignet, vorausgesetzt daß Schwefel-, Cyan- und Eisenverbindungen richtig entfernt sind, die letzteren durch Absitzenlassen.

Daneben ist nun das durch Elektrolyse erhaltene Natron im Gebrauch. Wie schon erwähnt, kann eine konzentrierte Lösung von Chlornatrium durch den elektrischen Strom zerlegt werden, so daß man Chlor erhält. Andrerseits wird dann Natrium frei, welches bei Gegenwart von Wasser alsbald in Ätznatron übergeht, so daß Wasserstoff entweicht, also drei Produkte entstehen. Der Wasserstoff ist reiner als der aus Metallen und Schwefelsäure entwickelte, welcher Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff (aus Eisen), Arsenwasserstoff und dergleichen enthalten kann.

Man zieht daher den elektrolytischen Wasserstoff vor, wenn es sich um Verdichtung desselben bezw. um Verwendung für Luftschifffahrt, zum Bleilöten usw. handelt.

Außerdem kann man reineres Ätznatron für den Kleingebrauch herstellen durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus Alkohol sowie durch Zersetzung von Soda nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumkarbonat (Soda)}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Ätzkalk}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Ätznatron}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Calciumkarbonat.}}{CaCO_3}$$

Dazu kann natürlich jede Art von Soda dienen, und es hängt von dem Reinheitsgrade der letzteren ab, was man erhält.

Ganz rein kann endlich das Natron durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Wasser gewonnen werden.

Anwendungen. Hauptsächlich dient Ätznatron zur Zerlegung der Fette in der Seifen- und Stearinsäurefabrikation. Dann zur Reinigung der Produkte der trockenen Destillation, ebenso für Phenol wie für Petroleum, Paraffin usw.; ferner für Holzzellulose, für Natronwasserglas und in der Farbstoffindustrie, d. h. für den großen, in unzähligen Fällen ausgeführten Prozeß der Alkalischmelze der Sulfosäuren.

Natriumhydroxyd führt auch weiter zu metallischem Natrium durch Elektrolyse. Entweder führt man die Kathode von unten in das Ätznatron bis nahe an die Oberfläche oder von oben, so daß sie nur eben berührt. Das Gefäß, in welchem Natron geschmolzen ist, und die Kathode bestehen aus Eisen. Die Natriumkügelchen steigen, durch Wasserstoff gehoben, in die Höhe und werden abgeschöpft.

An Ätznatron ist noch anzuschließen: Natriumhyperoxyd, Na_2O_2. Dieses ist ein gelbliches, staubtrockenes Pulver, welches leichtentzündliche Stoffe beim Reiben entflammen kann. Auch gewisse Reaktionen entwickeln so viel Wärme, daß Entzündung eintritt, so z. B. die Einwirkung auf Essigsäureanhydrid.

Im übrigen zieht das Hyperoxyd leicht Wasser an und wird dadurch zersetzt. Bei raschem Zusammenbringen mit wenig Wasser entwickelt sich Sauerstoff:

$$\underset{\text{Natriumhyperoxyd}}{Na_2O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Ätznatron}}{2NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Bei vorsichtigem Eintragen in Wasser oder Säure und beständigem Umrühren erhält man dagegen eine alkalische oder saure Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche allmählich Sauerstoff abgibt und als solche zu benutzen ist.

Die erste Darstellung beruhte darauf, daß eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche Natron enthielt, durch Alkohol zu fällen war und ein kristallinisches Natriumhyperoxyd mit einem Molekül Wasser, $Na_2O_2H_2O$, lieferte. Jetzt aber, schon seit Jahren, oxydiert man Natriummetall, indem man auf 300° erhitzt und dann Luft im Gegenstrom überleitet.

Anwendung. Das Natriumhyperoxyd ist ein gutes und schonendes Bleichmittel für Faserstoffe, besser als die zuerst eingeführten Hyperoxyde des Bariums und des Wasserstoffs. Bariumsuperoxyd ist für andere Zwecke, z. B. Sauerstoffbereitung wohl geeignet, es hat aber den Übelstand, die Faserstoffe rauh und stumpf zu machen. Das daraus hergestellte Wasserstoffhyperoxyd wiederum ist in Lösung nur dann haltbar, wenn diese sauer ist. Man setzt ihr deshalb geringe Mengen Schwefelsäure zu.

Außer Nebenprodukten kommen nun Rückstände in Betracht, und zwar bei dem Leblanc-Prozeß. Sie machen über die Hälfte der Rohsoda aus und enthalten allen aus Sizilien, Spanien oder sonstwoher beschafften Schwefel. Auf dessen Wiedergewinnung richtet sich also die Verarbeitung, und zwar ist Kohlensäure dabei das wesentliche Agens, weil der Hauptbestandteil der Rückstände Schwefelcalcium ist nnd dieses leicht angegriffen wird. Man kann mit einem Gasstrom, der 30% Kohlensäure und 70% Stickstoff enthält, noch gute Wirkung erzielen nach folgender Gleichung:

$$\text{I.}\ \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Calciumkarbonat.}}{CaCO_3}$$

Der so entstandene Schwefelwasserstoff ist zu unrein für die weitere Benutzung. Er enthält die Bestandteile der Luft und einen Überschuß von Kohlensäure. Deshalb bindet man ihn zunächst an Schwefelcalcium der Rückstände:

$$\text{II. } \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{SH_2} = \underset{\text{Calciumsulfhydrat.}}{Ca(SH)_2}$$

Natürlich hat man sich mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs dann zu überzeugen, daß der weitergehende Gasstrom nur die anderen Gase enthält; sonst muß Absorption durch Eisenoxyd zu Hilfe genommen werden.

Das Calciumsulfhydrat nun, wieder mit Kohlensäure behandelt, entwickelt genügend reines Gas für die Verwertung, und zwar viel, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calcium-sulfhydrat}}{Ca(SH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calcium-sulfhydrat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{2\,H_2S}$$

Der so entwickelte Schwefelwasserstoff ist zunächst in Gasbehältern zu sammeln und nun zu verwerten.

Dies kann so geschehen, daß man Schwefel gewinnt; denn bei Verbrennung von Schwefelwasserstoff mit wenig Luft vollzieht sich folgender Prozeß:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Der Prozeß ist aber nicht leicht in diesen Grenzen zu halten, und große Mengen des giftigen Schwefelwasserstoffs kommen in Betracht.

Einfacher ist es, durch Verbrennung mit viel Luft Schwefeldioxyd herzustellen und dieses in früher beschriebener Weise auf Schwefelsäure oder anders zu verarbeiten, also zunächst einzuleiten:

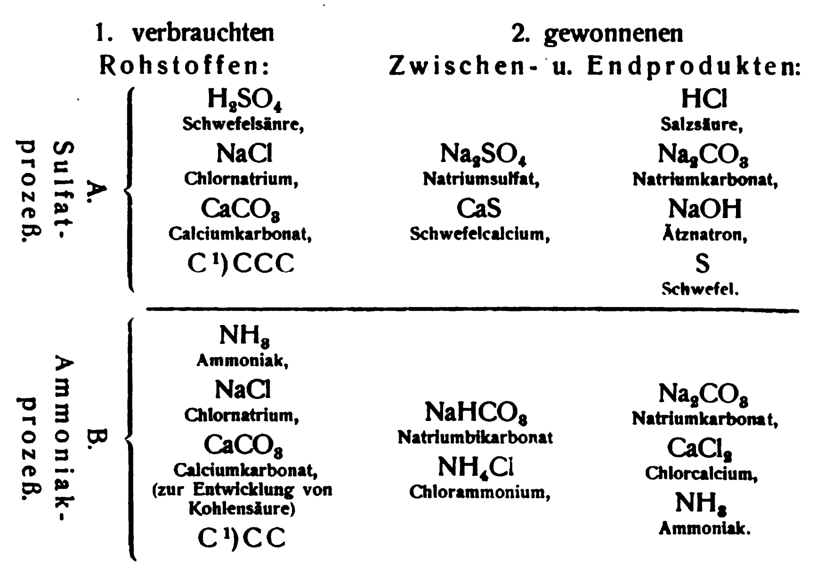
$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3} = \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Dann folgt Schwefelsäure-Fabrikation oder neue Zuleitung von Schwefelwasserstoff.

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2\,H_2S} = \underset{\text{Schwefel}}{S_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

wie schon früher bei der Bildung von Schwefel gezeigt wurde; d. h. brauchbare Schwefelabscheidung, die eventuell zu raffinieren ist.

Erst nach dieser Betrachtung der Nebenprodukte und der Verarbeitung der Sodarückstände lassen sich die beiden großen Verfahren der Sodadarstellung miteinander vergleichen, und zwar bekommt man folgendes Bild von den



	1. verbrauchten Rohstoffen:	2. gewonnenen Zwischen- u. Endprodukten:	
A. Sulfat-prozeß.	H_2SO_4 Schwefelsänre,		HCl Salzsäure,
	NaCl Chlornatrium,	Na_2SO_4 Natriumsulfat,	Na_2CO_3 Natriumkarbonat,
	$CaCO_3$ Calciumkarbonat,	CaS Schwefelcalcium,	NaOH Ätznatron,
	C[1])CCC		S Schwefel.
B. Ammoniak-prozeß.	NH_3 Ammoniak,		
	NaCl Chlornatrium,	$NaHCO_3$ Natriumbikarbonat	Na_2CO_3 Natriumkarbonat,
	$CaCO_3$ Calciumkarbonat, (zur Entwicklung von Kohlensäure)	NH_4Cl Chlorammonium,	$CaCl_2$ Chlorcalcium,
	C[1])CC		NH_3 Ammoniak.

Zu dem Sulfatprozeß gehören eine größere Zahl mit Brennstoffverbrauch verbundene Umsetzungen und Arbeiten, wenn man, von Chlornatrium ausgehend, zu einer hochgrädigen Soda gelangen will. Dafür hat er aber auch den Vorzug, eine ganze Reihe wichtiger und nutzbarer Zwischen- und Nebenprodukte zu liefern, während der Ammoniakprozeß das Chlor in die Form einer bisher unbenutzbaren Lauge überführt und an der Salzsäureproduktion keinen Anteil nimmt; dagegen freilich bildet er Soda in gleichmäßigerer und verhältnismäßig sehr reiner Form.

So zeigt sich, daß die Bedeutung eines derartigen Prozesses wesentlich mit durch die Nebenumstände bedingt wird.

Wenn also für die Darstellung von Soda der Ammoniakprozeß unbedingt vorzuziehen ist, so behält der Sulfatprozeß doch Bedeutung, weil man einige Natriumsulfat und Salzsäure gebraucht und es sich außerdem fragt, ob nicht kaustisches Natron und Schwefel von Wert sind.

Darauf ist bei dem elektrolytischen Verfahren zurückzukommen.

An die besprochenen Verbindungen des Natriums schließen sich an die technisch wichtigen

[1]) Durch C ist der jedesmalige Verbrauch von Brennstoff angedeutet.

Kalisalze.

So ähnlich die Verbindungen des Kaliums vom chemischen Standpunkte denjenigen des Natriums sind, so bezeichnend ist für ihre technologische Bedeutung die größere Seltenheit. Denn was selten ist, ist teuer. Die Stoffe, deren Vorkommen beschränkt ist, haben naturgemäß höheren Preis als diejenigen, die überall zur Verfügung stehen.

Um nun die größere Seltenheit der Kalisalze in der Natur zu bemessen, darf man sich nur erinnern, daß das Meerwasser 3 % Chlornatrium enthält und nur Bruchteile eines Prozentes von Kalisalzen. Demgemäß sind die Ablagerungen von Kalisalzen viel seltener und kleiner als die Steinsalzlager; deshalb knüpft die Gewinnung von Kalisalzen aus dem Meerwasser nur an die stark konzentrierten Mutterlaugen von Seesalz an, und dies ist wieder nur unter besonderen Verhältnissen lohnend.

Damit sind die Hauptquellen für Chlorkalium bezeichnet. Sie entsprechen den für Chlornatrium benutzten.

Wenn es sich aber um das Karbonat handelt, so kommen nicht nur zwei Verfahren in Betracht, wie bei Soda, sondern gleich ein halbes Dutzend, weil man für die selteneren Kalisalze alles heranzieht, was bei den Natronsalzen vernachlässigt werden kann. War also bezüglich der Sodadarstellung und der anderen Natronsalze zu sagen: »man geht von Chlornatrium aus,« so gibt die Gewinnung der verschiedenen Kalisalze zur Anführung einer ganzen Reihe von Rohstoffen Anlaß.

Zunächst handelt es sich um die bergmännisch zu gewinnenden Salze.

Wie früher bei Besprechung der Steinsalzlager erörtert worden ist, verdankt man es der zufälligen Gunst der Umstände, daß neben dem Chlornatrium auch die Kalisalze des Meerwassers an einzelnen Orten auskristallisiert sind. In den meisten Fällen ist diese Mutterlauge verschwunden, d. h. der ursprünglichen Lösung zurückgegeben worden.

Diese Gunst der Umstände ist besonders bei uns, in der großen Ebene von Mitteldeutschland, zur Geltung gekommen.

Während man also sonst und mit Recht die Gebirge rühmt als die Gegenden, welche Mineralschätze enthalten, zeigt sich hier, daß die Vorzüge großer Ebenen auch nicht zu unterschätzen sind. Wir haben Kalisalzlager reichlich im Vergleich mit anderen Ländern, aber doch immer wenig im Vergleich mit Chlornatrium. Während das letztere, wie erwähnt, sich durch Deutschland hinzieht, haben wir Kalisalze nur an einzelnen Stellen so, daß sie brauchbar sind.

Es handelt sich hauptsächlich um das von der Weser einerseits und von der Elbe anderseits begrenzte Gebiet.

Die an den verschiedenen Stellen nach den bei dem Steinsalz gegebenen Regeln gewonnenen Kalisalze sind als solche nicht einfach zusammengesetzt, sondern meistens in Form von Doppelsalzen vorhanden; sie sind stets mit Chlornatrium und gewöhnlich noch mit anderen Salzen stark durchsetzt. Sie werden demgemäß als Gemenge gefördert, welches enthält:

I. Karnallit, $KCl, MgCl_2 + 6 H_2O$, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium, im reinen Zustande leicht kristallisierend, auch große Kristalle bildend und künstlich aus wässeriger Lösung leicht zu erhalten.

Der Chlorkaliumgehalt beträgt 26,76 %.

Das Vorkommen ist ein kleinkristallinisches. Gewöhnlich ist die Masse rötlich gefärbt durch Eisenoxyd, welches von der Zersetzung eines eisenhaltigen Doppelsalzes herrührt. In diesem grünlich gefärbten Doppelsalze war Eisenchlorür enthalten; welches das rötlich färbende Eisenoxyd nach folgender Gleichung geliefert hat:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Wasserstoff ist es daher, mit dem man häufig beim Anschlagen eines neuen Schachtes zu rechnen hat. Er entzündet sich beim Sprengen und brennt lange fort.

Außer diesem rötlichen Eisenrost sind als Beimengungen zu erkennen:

1. feinkörniges Chlornatrium; 2. amorphes Calciumsulfat (Anhydrit, $CaSO_4$) und Boracit, $2\ Mg_3Bo_8O_{15}, MgCl_2$, in Schnüren, welche dem Ganzen das Ansehen geschichteter Massen geben, auch in eingesprengten Kristallen.

Infolgedessen enthält der Rohkarnallit nur etwa 16,6 % Chlorkalium und ist ein buntes Gemenge, für dessen Verarbeitung ein besonderer, gleich näher anzugebender Plan auszuarbeiten war.

Bei den folgenden Salzen steht es sogar so, daß man sich fragen muß, ob die Förderung aus dem Innern der Erde und die Verarbeitung lohnt. Es sind hauptsächlich drei kalihaltige, noch zu erwähnende Salze:

II. Sylvin, Chlorkalium, KCl, in denselben Formen wie Chlornatrium; dieselben Kristallformen, die gleichen Beimengungen und Färbungen — auch blaue.

Wichtiger als diese, mehr als Raritäten anzusprechenden Vorkommen sind Konglomerate, welche Sylvin enthalten. Diese heißen Sylvinit, wenn Chlornatrium vorherrscht, und Hartsalz, wenn Magnesiumsulfat beigemengt ist.

III. Kainit, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6\,H_2O$, ein Doppelsalz von Kaliumsulfat mit Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid, etwa 35 % Kaliumsulfat enthaltend. In der Regel ist noch Kieserit, d. i. Magnesiumsulfat mit wechselndem Wassergehalt, beigemengt.

IV. Schönit, K_2SO_4, $MgSO_4 + 6\,H_2O$, ein Doppelsalz von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat, gut kristallisierend, auch künstlich leicht zu bilden, aber seltener; er enthält 43,48 % Kaliumsulfat.

An Stelle von Magnesiumchlorid findet sich bisweilen Magnesiumbromid, $MgBr_2$, und daher Brom in den Endlaugen.

Neben Deutschland ist Kalucz in Galizien und das Vorkommen der Kalisalze am Himalaja zu nennen; der Weltbedarf an diesen Salzen ist aber wesentlich von Deutschland aus zu befriedigen.

Die Benutzung unserer Lager ist daher verhältnismäßig viel stärker für Kali als für Natron; Chlornatrium fließt, wie früher angegeben, jedem Lande aus mancherlei Quellen zu, Kalisalze dagegen fehlen manchen Ländern, obwohl sie deren bedürfen.

Die Kalisalze haben nämlich nicht bloß Bedeutung für die chemische Industrie, welche daraus Sulfat, Karbonat usw. in ähnlicher Weise darstellt wie Natronsalze aus Chlornatrium, sondern außerdem für die Landwirtschaft. Es ist J. Liebig's Lehre von der Pflanzenernährung, welche diesen Salzen alsbald ihre Benutzung angewiesen hat. Da manche Kulturpflanzen ziemlich viel Kali enthalten, so muß dem Boden, der weitere Ernten bringen soll, Kali wiedergegeben werden.

Nun ist aber durchaus nicht jedes Kalisalz geeignet, von den Pflanzen aufgenommen, wie man sagt »assimiliert« zu werden. Karnallit ist als solcher gar nicht geeignet. Kainit kann mit einigem Erfolge benutzt werden; schon lange aber findet man es lohnend, besondere kalireiche Präparate für diese Zwecke herzustellen. Dies bedingt ebenso die Verarbeitung von Karnallit und Kainit, wie es das Bedürfnis nach Sulfat und Karbonat tut.

Bei uns war zuerst die Zuckerrübe ein Beweis für die Richtigkeit der Liebig'schen Lehre. Aber auch die Kartoffel gehört zu den Pflanzen, welche nur infolge von Kalidüngung immer wieder auf denselben Äckern gezogen werden können. Dazu kommen viele andere landwirtschaftliche Erzeugnisse mit ähnlichem Bedarf: Baumwolle, Tabak und Getreide, so daß fremde Länder stark aus unserer Kaliförderung entnehmen.

Sobald aber weiter Transport in Frage kommt, sind natürlich kalireichere Präparate aus Karnallit oder Kainit vorzuziehen, weil der Kainit nur etwa 1/3 Kalisalz enthält und die übrigen zwei Dritteile bei weiter Versendung zu sehr ins Gewicht fallen.

Im ganzen kann man sagen, daß 80 % der Kalisalze, die wir aus dem tiefen Schachte fördern und durch weitere Verarbeitung gewinnen, für landwirtschaftliche Zwecke dienen und in aller Welt den Beweis liefern für die Richtigkeit der Liebig'schen Lehren, während 20 % für industrielle Zwecke verwendet werden und es möglich gemacht haben, daß man überall das Kalisalz wählt, wo es bestimmte Vorzüge vor dem immerhin billigeren Natronsalz hat, so den Kalisalpeter, das Kaliumchlorat, Jodkalium, Cyankalium usw.

Damit hängt es zusammen, daß bei uns die Förderung von Kalisalzen, die in der ersten Zeit nach ihrer Entdeckung, d. h. in den Jahren 1861—1865 nur 2—3 Millionen Doppelzentner betrug, jetzt (1908) rund 60 Millionen Doppelzentner ausmacht, und daß diese einen Wert von 71 Millionen Mark haben, während der Wert unserer Steinsalzförderung nur etwa 6 Millionen Mark beträgt.

Die hier weiter zu verfolgende Verarbeitung beginnt mit der Darstellung von **Chlorkalium** aus Karnallit.

Eigenschaften des Chlorkaliums, KCl. Es kristallisiert in Würfeln, dem Chlornatrium sehr ähnlich und ist wie dieses bei Rotglut etwas flüchtig. Die Löslichkeit ist eine stark zunehmende:

100 Teile Wasser lösen bei 0° : 28,5 Teile Chlorkalium
100 „ „ „ „ 15° : 33,4 „ „
100 „ „ „ „ 110° : 59,0 „ „

Hiernach sind die Löslichkeitsverhältnisse von denjenigen des Chlornatriums wesentlich verschieden; sie erleichtern die Trennung. Leichter als in Wasser, löst sich Chlorkalium in einer Chlormagnesiumlösung, wenn das letztere im Überschuß vorhanden ist. Dann bildet sich nämlich künstlicher Karnallit, und dieser ist leichter löslich als Chlorkalium. Z. B. lösen 100 Teile Wasser bei $18{,}75^{\circ}$ 64,5 Teile Karnallit.

Beim Lösen von Chlorkalium allein in Wasser tritt noch eine Besonderheit hervor. Die Temperatur des Wassers sinkt beim Auflösen merklich, etwa um 10°. Man hat das Umgekehrte der bei kaustischem Natron angeführten Erscheinung.

In der Technik findet dies Beachtung und häufig Benutzung. Die Temperatursteigerung bei Verbindung von Natron und Wasser hat Anwendung gefunden bei der Konstruktion der sogenannten Natrondampfkessel, welche allerdings wieder außer Betrieb gekommen sind. Die Temperaturerniedrigung beim Lösen von Chlorkalium wird benutzt bei der Trennung, wie dort zu zeigen ist.

Darstellung. Hauptsächlich dient zur Darstellung Karnallit

Dementsprechend ist die Verarbeitung von Meerwassermutterlaugen auf Chlorkalium, während einige andere Verfahren besonders zu erwähnen sind.

Dem bergmännisch geförderten Karnallit sind, wie erwähnt, andere Salze in erheblichen Mengen beigesellt. Für die Trennung ist hauptsächlich zu berücksichtigen:

1. Karnallit ist leichter löslich als diese begleitenden Salze;
2. Karnallit kristallisiert wieder aus der Lösung, wenn ein Überschuß von Chlormagnesium vorhanden ist.. Man kann daher leicht künstliche Karnallitkristallisationen erhalten;
3. Karnallit zerfällt beim Erkalten einer heißgesättigten Lösung, so daß Chlorkalium auskristallisiert und Chlormagnesium in Lösung bleibt, wenn letzteres nicht im Überschuß vorhanden war.

Das erste Verhalten bestimmt das Verfahren der Lösung, welches auf das geförderte Rohsalz Anwendung findet.

Man löst in einer unzureichenden Menge heißen Wassers, d. h. unter Anwendung von so wenig Wasser, daß nicht alles Rohsalz gelöst werden kann. Dann geht Karnallit als der leichtlösliche Gemengteil in Lösung. während Chlornatrium, Kieserit usw. zurückbleiben. Läßt man nun die Lösung klären und die abgezogene Lösung langsam erkalten, so kristallisiert ganz vorzugsweise Chlorkalium, weil der Karnallit zerfallen ist.

Darin liegt der erste, wesentliche Grundsatz, der bei Trennung von Salzgemengen Anwendung findet. Man bringt nicht durch beliebige Mengen von Lösungsmittel alles in Lösung, sondern begrenzt diese Mengen je nach den Umständen.

Auch kann man fraktioniert lösen, also zuerst leichtlösliche Stoffe, die nicht benutzbar sind, durch wenig Wasser entfernen, dann mehr Wasser anwenden usw. Kurz, bei Lösungsprozessen muß man nach einem bestimmten Plan vorgehen. Regelmäßig findet hierbei der Umstand Benutzung, daß künstlicher Karnallit entsteht, sobald Chlormagnesium im Überschuß ist, d. h. in Zahlen ausgedrückt etwa 30 % ausmacht.

An Stelle von Wasser dient in den Kaliwerken sogenannte Löselauge, nämlich die von den Kristallisationsprozessen herrührende, etwa 15 % Chlormagnesium enthaltende Lauge. Diese wird heiß angewendet und führt zu folgendem Ergebnis:

Zuerst kristallisiert wieder beim Erkalten ein etwa 70 prozentiges Chlorkalium. Dieses wird durch Decken von Chlornatrium befreit, getrocknet und als Chlorkalium von 80—98 % fertig gemacht, um den verschiedenen Gebrauchszwecken zu dienen.

Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen erstens Chlornatrium, sog. Bühnensalz, und ferner, da nun Chlormagnesium überwiegt, künstlichen Karnallit. Dieser wird entweder nach seinem Chlorkaliumgehalt verkauft oder nach Zerfall in erneuter Lösung auf reines Chlorkalium verarbeitet.

Alle Kristallisationen von Karnallit und von Chlorkalium werden durch Abschleudern möglichst vollständig von der Mutterlauge befreit. Das »Decken« geschieht mit möglichst kaltem Wasser, weil Chlorkalium um so weniger löslich ist, je niedriger die Temperatur, während Chlornatrium immer ungefähr gleich löslich ist. Dabei kommt zustatten, daß sich die Temperatur durch Auflösung erniedrigt. So entsteht das Chlorkalium für Sulfat und Karbonat.

Neben dem Chlorkalium gehen aus diesem Betriebe kalireiche Salze hervor, die für landwirtschaftliche Zwecke dienen, auch wohl Chlornatrium und Glaubersalz, das in der früher erwähnten Weise durch Umsetzung aus Magnesiumsulfat entsteht. Endlich hat die Mutterlauge noch Bedeutung, weil sie neben Chlormagnesium etwas Brommagnesium enthält und auf Brom verarbeitet wird.

Für Chlorkalium kommt ferner in Betracht: Sylvin, KCl. Chlorkalium als solches ist nicht wie Chlornatrium bauwürdig; doch spielen die erwähnten Konglomerate ihre Rolle, sowohl Chlorkalium mit Chlornatrium, wie Chlorkalium mit Magnesium usw. Natürlich sind die Einzelheiten der Verarbeitung eines solchen Konglomerats wieder von seiner besonderen Zusammensetzung abhängig. Die Grundsätze aber, nach welchen man derartige Verfahren auszuarbeiten hat, sind im Vorhergehenden angegeben. Sie gelten immer.

Bei dieser Aussonderung der Kalisalze aus den bergmännisch geförderten Salzgemengen entsteht eine Schwierigkeit, die von Jahr zu Jahr größer wird. Die zum Teil unbedeutenden Wasserläufe, an denen die Kaliwerke liegen, können die sogenannten Endlaugen auf die Dauer nicht aufnehmen, ohne anderer Benutzung entzogen zu werden. Diese Endlaugen enthalten die Begleiter der Kalisalze, namentlich Chlormagnesium. Ihre Benutzung als Löselauge, die erwähnt wurde, ist eine vorübergehende, insofern schließlich immer wieder Chlormagnesium in Lösung bleibt. Die Verarbeitung auf Brom, die noch zu besprechen ist, fällt quantitativ nicht ins Gewicht. Im ganzen wäre es wünschenswert, daß eine zweckmäßige Verarbeitung des Chlormagnesiums gefunden wurde, oder wenigstens ein Verfahren, die Magnesia in Form von Doppelsalzen oder anderen Verbindungen festzumachen.

Die aus den Endlaugen hergestellten festen Verbindungen könnten dann als sogenannter Versatz im Bergwerk dienen, d. h. zur teilweisen

Ausfüllung der Lücken, welche durch die Förderung der Rohsalze entstanden sind.

Wir sahen zuletzt, daß die Wege, die zu Chlorkalium führen, ganz verschieden sind von den für Chlornatrium zu benutzenden, daß sie aber unter Benutzung von Karnallit, Sylvinit und Hartsalz vollkommen zum Ziele führen. Entsprechende Verschiedenheiten ergeben sich in großer Zahl, so daß die chemische Ähnlichkeit von Natrium und Kalium stark zurücktritt.

Außer dem Chlorkalium werden in großem Maßstabe gebraucht: Kaliumsulfat und Kaliumkarbonat (Pottasche). Hierbei kommen auch Kainit und Schönit zur Benutzung; doch bleibt deren Bedeutung wesentlich, wie erwähnt, in dem Zusammenhange mit der Landwirtschaft bestehen.

Eigenschaften der Kaliumsulfate. Von den beiden Sulfaten der Formel K_2SO_4 und $KHSO_4$, dem neutralen und dem sauren Salz, ist das erstere in großem Umfange herzustellen. Dieses kristallisiert in kleinen, harten rhombischen Pyramiden und hat kein Maximum der Löslichkeit bei mittlerer Temperatur.

100 Teile Wasser lösen bei 0°: 8,4 Teile K_2SO_4
100 „ „ „ „ 12°: 10,6 „ „
100 „ „ „ „ 102°: 26,7 „ „

Das saure Salz ist löslicher als das neutrale.

Zur Darstellung kann man Kainit und Schönit durch Kristallisationsprozesse zerlegen. Der einfachere Fall liegt bei dem Schönit vor, und zwar verhält sich derselbe, analog dem Karnallit, so, daß das Doppelsalz in Lösung zerfällt und Kaliumsulfat zuerst auskristallisiert.

Ebenso kann man aus dem Kainit zunächst Schönit machen, indem man das Chlormagnesium in den Mutterlaugen läßt, und diesen dann weiter auf Kristallisationen, die reich an Kaliumsulfat sind, verarbeiten.

Doch dienen diese hauptsächlich für Düngezwecke, ebenso wie die aus Karnallit hergestellten, unreinen Salze. Sie werden für diese Zwecke mit Stickstoffverbindungen und Phosphaten vermengt, deren Rolle später noch zu erläutern ist.

Kaliumsulfat für andere Zwecke wird durch Umsetzung von Chlorkalium mit Schwefelsäure, also durch den bei Natriumsulfat geschilderten Prozeß hergestellt. Dabei hat man dieselben Schwierigkeiten der Salzsäurekondensation wie bei Glaubersalz, dieselben Vorteile und dieselben Einrichtungen. Auch hierbei sind die Pfannen jetzt vielfach aus Blei, wenn reines Sulfat für farbloses Glas gemacht werden soll.

Das dritte, wegen der Benutzung wichtigste Kalisalz ist das unter

dem Namen »Pottasche« bekannte Kaliumkarbonat, K_2CO_3. Es kann in kristallisierter Form, als eine Verbindung zweier Moleküle des Karbonats mit drei Molekülen Kristallwasser, $2\,K_2CO_3 + 3\,H_2O$, erhalten werden. Doch findet die Kristallisation nicht leicht statt, weil die Löslichkeitsverhältnisse ungünstig, besonders bei niederer Temperatur zu groß sind.

100	Teile	Wasser	lösen	bei	0°: 89,4	Teile	K_2CO_3
100	„	„	„	„	20°; 112	„	„
100	„	„	„	„	80°: 140	„	„

Daher ist nur wenig kristallisiertes Kaliumkarbonat im Verkehr.

In der Regel hat man mit amorpher Pottasche zu tun. Das ist ein weißes Pulver von stark alkalischer Reaktion, welches auf seinen Gehalt zu prüfen ist.

Darstellung der Pottasche. Die Pottaschefabrikation nach Leblanc'schem Verfahren ist derjenigen der Soda so gleich, daß man sich darauf beziehen kann. Auch hierbei wird als Nebenprodukt kaustisches Kali und Schwefel aus den Rückständen gewonnen, die von Rohpottasche bleiben.

Diese Analogie hat aber nicht viel zu bedeuten, weil der Leblanc-Prozeß nicht mehr der herrschende ist. Es handelt sich also um dessen Ersatz, und da tritt sofort wieder Verschiedenheit zwischen Natrium- und Kaliumsalz zutage.

Was den Ammoniakprozeß betrifft, so ist das saure Salz, $KHCO_3$, zwar auch verhältnismäßig schwer löslich, aber doch immer noch so löslich (in 3—4 Teilen Wassers), daß an eine vorteilhafte Ausscheidung, entsprechend derjenigen des Natriumbikarbonats, nicht zu denken ist. In Anbetracht der Wichtigkeit der Sache hat man versucht, die Löslichkeit des Kaliumbikarbonats dadurch geringer zu machen, daß der Ammoniakpottascheprozeß in Spirituslösung durchgeführt wurde.

Allerdings ist bei Gegenwart von Alkohol das Kaliumbikarbonat genügend schwerlöslich; aber es kommt dann die Aufgabe hinzu, den Alkohol wiederzugewinnen, der natürlich die Kosten bedeutend erhöht; daran ist die Sache gescheitert.

So kann man überhaupt nur selten mit Alkohol arbeiten, wenn es sich um Massenprodukte handelt und mit Alkoholverlusten zu rechnen ist. Demnach gibt es Ammoniak-Pottasche nicht.

Dagegen bildet sich ein schwerlösliches Doppelsalz, wenn man Chlorkalium in Lösung mit Magnesiumkarbonat und Kohlensäure behandelt:

$$2\,KCl + 3\,MgCO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,Mg{<}^{CO_3H}_{CO_3K} + MgCl_2$$

Chlorkalium — Magnesiumkarbonat — Kohlensäure — Wasser- — Magnesiumkaliumkarbonat — Magnesiumchlorid.

Dieses Salz ist vollkommen frei von Natron, weil eine entsprechende Natriumverbindung nicht entsteht. Es wird durch eine Lösung von Magnesiumbikarbonat ohne Zersetzung ausgewaschen und nachher in Druckkesseln mit Wasser bei 140 ° zersetzt. Dann entweicht Kohlensäure, schwerlösliches Magnesiumkarbonat scheidet sich ab, und Kaliumkarbonat bleibt in Lösung, sogar so rein, daß es als Kristallpottasche erhalten werden kann:

$$2\,Mg{<}^{CO_3H}_{CO_3K} = K_2CO_3 + 2\,MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Magnesiumkaliumkarbonat — Kaliumkarbonat — Magnesiumkarbonat — Kohlensäure — Wasser

Dieses Verfahren scheint geeignet, neben dem Sulfatprozeß eine Rolle zu spielen. Dadurch bekommt die Pottaschefabrikation ein anderes Ansehen wie die Sodafabrikation. Allmählich wird dann die Bedeutung des Leblanc-Prozesses sehr vermindert.

Denn für die Darstellung des wichtigsten Nebenprodukts ist die bei Soda schon erwähnte Elektrolyse hier, was die Beschaffung von Kaliumhydroxyd betrifft, mehr zu betonen. Die Zerlegung des Chlorkaliums durch den elektrischen Strom spielt bereits eine große Rolle; sie führt zu Chlor, zu Kaliumhydroxyd, zu Wasserstoff und zu Kaliumchlorat.

Es sind daher die Hauptgesichtspunkte, welche bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen in Betracht kommen, hier zusammenzustellen. Es sind folgende.

Reines Wasser leitet den elektrischen Strom schlecht und wird daher kaum zerlegt; wenn aber Säuren, Alkalien oder Salze gelöst sind, werden diese zerlegt. Sie veranlassen durch ihre Spaltungsprodukte die Zerlegung des Wassers, so daß man mindestens mit zwei Vorgängen zu rechnen hat.

Diese können sich allerdings so gestalten, daß die im Wasser gelöste Substanz immer wieder hergestellt wird und nur Spaltungsprodukte des Wassers auftreten, also scheinbar nur Wasser zerlegt wird. Z. B. wird Schwefelsäure (H_2SO_4) im Wasser so zerlegt, daß Wasserstoff – H_2 – an der Kathode und die Gruppe SO_4 an der Anode auftritt. Da nun die Gruppe SO_4 gleich zerfällt nach der Gleichung:

$$SO_4 = SO_3 + O$$

Schwefeltrioxyd — Sauerstoff,

und ferner Schwefeltrioxyd sofort Wasser anzieht und Schwefelsäure wiederhergestellt wird:

$$\underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure,}}{SO_4H_2}$$

so beobachtet man tatsächlich nur Wasserstoff und Sauerstoff, d. h. die Spaltungsprodukte des Wassers, während Schwefelsäure regeneriert wird.

Also von Hause aus bleibt festzuhalten: wenn auch nur die Spaltungsprodukte des Wassers konstatiert werden, wenn der Vorgang einfach erscheint, ist er es doch nicht. Man hat immer wenigstens zwei Vorgänge zu unterscheiden.

In den meisten Fällen aber und insbesondere bei der hier in Betracht kommenden Zerlegung von Chloralkalien in wässeriger Lösung sind mehrere Spaltungen zu beobachten; der ganze Vorgang wird also noch verwickelter.

Dieser Vorgang ist ferner etwas verschieden, je nach dem Material, aus welchem die Elektroden bestehen. Verschiedene Reduktionserfolge werden erzielt, wenn man Elektroden aus platiniertem Platin, aus blankem Platin, aus Blei oder aus Quecksilber benutzt.

Man hat sich bei Betrieben dieser Art immer zu fragen: welche Spaltungsprodukte kommen in Betracht, und welche Art von Elektroden ist die geeignete. Für den hier vorliegenden Fall ergibt sich folgendes.

Bei der Elektrolyse von Chlorkalium in wässeriger Lösung tritt nicht nur Chlor und Kalium neben Wasserstoff und Sauerstoff auf, sondern unterchlorige Säure, Chlorsäure usw. Wenn aber alles dies ungehindert aufeinander einwirken kann, ist das Ergebnis unsicher. Es handelt sich also darum, wo man anfangen kann zu isolieren bzw. zu entziehen.

Man kann schon das Kalium als solches der weiteren Veränderung entziehen, indem man es an Quecksilber, das als Elektrode dient, bindet und Amalgam macht (z. B. unter Chloroform, welches als schützende Schicht zunächst weiteres verhindert). Dann kann man einen Schritt weiter gehen, nämlich der Einwirkung von Kalium auf Wasser freien Lauf lassen. Tut man dies, so ist gleich mit Kaliumhydroxyd und mit Wasserstoff zu rechnen.

Dann ist die Sache so zu leiten, daß man im wesentlichen mit folgender Kette zwischen den beiden Platinelektroden zu rechnen hat:

$$\underset{\text{(Kathode)}}{Pt} \mid H_2 \mid \underset{\text{aus Kalium und Wasser}}{KOH} \mid KCl \mid Cl_2 \mid \underset{\text{(Anode).}}{Pt}$$

Wenn aber Chlor mit Kali in wässeriger Lösung zusammengebracht wird, entsteht, wie früher gezeigt wurde, Hypochlorit oder Chlorat, je nachdem die Temperatur niedrig gehalten wird oder steigt.

Die Bedingungen für die Darstellung der beiden Präparate sind also vorhanden, d. h. man kann durch Elektrolyse der Chloralkalien Hypochlorite in Lösung, also Bleichflüssigkeit und sogar Alkalichlorate machen.

Da mithin verschiedene Prozesse, von derselben Substanz ausgehend, verlaufen können, kann man mehrere im Prinzip verschiedene Methoden befolgen, wenn es sich um das zuerst entstehende und hier voranzustellende Produkt, um das Kaliumhydroxyd handelt. Denn auch die zuerst erfolgende Bildung von Kaliumamalgam führt schließlich zu Kaliumhydroxyd, kurz genannt: Kali.

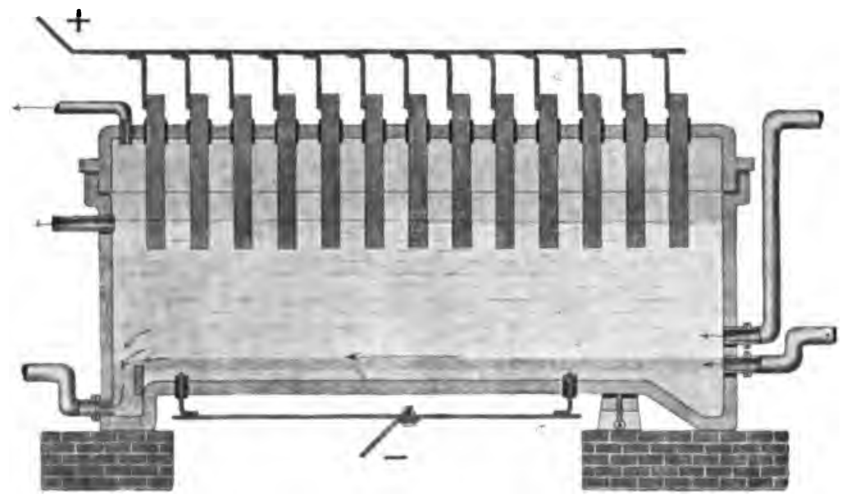


Fig. 42. Elektrolyse mit Quecksilber.

Man kann also darstellen:

Kali durch Elektrolyse in folgender Weise.

Große, aus Steinzeug hergerichtete Wannen sind auf dem Boden mit Quecksilber beschickt, und zwar so, daß dieses als Kathode dienende Metall von der einen Seite her durch ein Rohr regelmäßig ergänzt werden kann, wenn die entstandene Amalgamschicht, welche spezifisch leichter ist und von der starken Chlorkaliumlösung wenig angegriffen wird, nach der anderen Seite durch ein höher angesetztes Rohr abgeleitet wird. Um die Bewegung der Amalgamschicht zu befördern, wird die Salzlösung in der Wanne in derselben Richtung geführt.

Die Anoden, an denen sich Chlor entwickelt, sind in großer Zahl aus Kohle hergerichtet, gasdicht durch den Deckel der Wannen geführt und außerhalb metallisch verbunden. Ein unter dem Deckel aus-

mündendes Rohr leitet das Chlor (als einziges Gas) ab, wie nebenstehende Fig. 42 zeigt.

Erst das aus den Wannen entnommene Amalgam liefert durch Zersetzung mit Wasser Kaliumhydroxydlösung, ferner Wasserstoff und wieder zu benutzendes Quecksilber. Dieses, das Prinzip klarstellende Verfahren hat praktisch zwei große Mängel. Quecksilber kann nur sehr wenig Kalium aufnehmen, wenn es genügend flüssig bleiben soll; einprozentiges Amalgam ist schon butterartig, zweiprozentiges fest. Außerdem wird das Amalgam durch kaltes Wasser zu langsam zerlegt. Wendet man heißes Wasser an, so erfolgt die Zerlegung stürmisch und mit dem Erfolge, daß Quecksilber zerrissen und schwer wieder vereinigt wird.

Deshalb erfolgt die Elektrolyse von Chlorkalium gewöhnlich in anderen Verfahren, die auch bereits für Chlornatrium Aufnahme gefunden haben. Als solches ist zunächst das Diaphragma-Verfahren zu nennen. Dieses sowohl wie das folgende geht nicht darauf aus, Kalium oder Natrium als solches zu binden. Vielmehr läßt man die Hydroxyde im Stromkreise entstehen. Aber dann sollen sie nicht weiter reagieren. Die Aufgabe, das Hydroxyd dann weiteren Veränderungen zu entziehen, könnte man in der Weise lösen, daß man es in beständigere Formen überführt, also mit Tonerde zu Aluminat oder mit Kohlensäure zu Karbonat verbindet. Beide Formen sind aber weniger wert als kaustisches Kali; sie kommen daher kaum in Betracht. Vielmehr entzieht man das im Stromkreise entstandene Kali den weiteren Wirkungen durch Diaphragmen (Scheidewände).

Der Vorgang vollzieht sich mit räumlicher Trennung; auf der einen Seite hat man Kali, auf der anderen Chlor bzw. unterchlorige Säure usw.

Man bringt also Scheidewände an, welche die freie Kommunikation der im Stromkreise entstandenen Flüssigkeiten verhindern, den Strom aber selbst nicht stören sollen. Natürlich kommt dabei in Frage, woraus die Scheidewände zu machen sind; sie müssen porös sein und in chemischer Beziehung den jeweilig in Betracht kommenden Säuren, Basen usw. widerstehen.

Für den Zweck der Kalidarstellung fertigt man sie z. B. aus Zementmasse, indem man diese unter Zusatz von Chlornatrium und etwas Salzsäure fest werden läßt. Nachher wird dann das Chlornatrium durch Wasser ausgelaugt und so die erforderliche Porosität hergestellt.

Die Ausführung der Elektrolyse kann dann in einem isoliert aufgestellten eisernen Kasten erfolgen, in welchen eiserne Platten eingehängt sind. Das ganze Metallmaterial bildet die Kathode. Zwischen

je zwei eisernen Platten ist jedesmal eine Zementwanne eingestellt, und in diesen hängen Anodenkohlen, die untereinander verbunden sind.

Der ganze Kasten ist durch einen Deckel verschlossen; in diesem ist oben ein Rohr zur Ableitung von Chlor bzw. von Wasserstoff und außerdem ein beinahe bis auf den Boden führendes Rohr zum Nachfüllen von Chlorkalium. Die Kalilauge wird unten am Boden des Kastens abgeleitet, wie Fig. 43 zeigt.

Hält man die Lösung gesättigt, indem von Zeit zu Zeit festes Chlorkalium nachgefüllt wird, und arbeitet man bei 80—90° C, so entsteht eine starke Kalilauge, die für viele Zwecke als solche zu gebrauchen ist, z. B. für Seifensiederei, d. h. für eine Hauptanwendung.

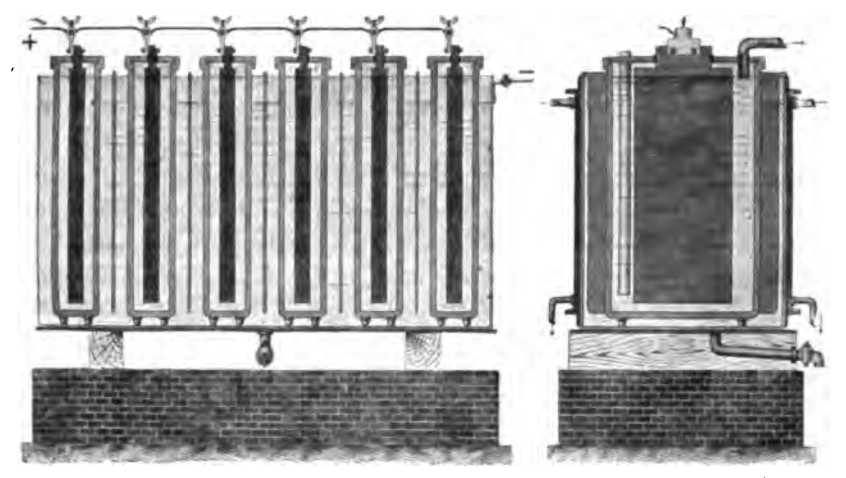


Fig. 43. Elektrolyse mit Diaphragmen.

Wenn aber die Lauge stark wird, läßt auch die Wirkung nach; man muß also häufig abziehen und kann die Lauge abdampfen. Es entsteht dann ein abzuschleuderndes, festes Kali mit 70 % Kaliumhydroxyd, KOH, mit weniger als 1 % Chlorkalium.

Als Gase erhält man einerseits Chlor, welches in Chlorkalkkammern eintritt. Es ist so konzentriert, daß man es meist mit Luft verdünnt, damit bei der Aufnahme durch Kalk keine Erhitzung eintritt. Dazu ist nur erforderlich, daß sich über der Kalkschicht in der Kammer ein Raum von etwa 1 m Höhe befindet, in den etwas Luft eintritt.

Anderseits erhält man an der Kathode, der Kaliseite, Wasserstoff, der, wie schon bei Natron erwähnt, den Vorzug großer Reinheit hat, aber nicht immer nutzbar zu verwenden ist. Wenn keine Verwendung stattfindet, muß natürlich beachtet werden, wo er ins Freie tritt, damit kein explosives Gemenge entsteht.

Besonders starke Kalilauge erhält man durch das Glockenverfahren. Glocken, die in einer Wanne stehen, haben sich als geeignet erwiesen, die räumliche Trennung der durch Elektrolyse entstehenden Produkte, welche a priori immer vorhanden ist, zu einer dauernden zu machen, wenn die Lösungen, um die es sich handelt, genügende Unterschiede des spezifischen Gewichts haben.

Die unten offenen Glocken sind aus Steinmaterial. Sie sind äußerlich mit Eisenblechen bekleidet, welche die Kathoden bilden, und haben im Innern Anoden aus Kohle. Dadurch wird zunächst bewirkt, daß der Wasserstoff außerhalb entwickelt wird und die Schichtenbildung im Innern der Glocken nicht stört. Die Anoden im Innern stehen hoch, so daß auch das Chlor ohne Störung nach oben entweicht.

Die Diffusion der Schichten von Chlorkaliumlösung und Kalilauge wird dadurch auf ein geringes reduziert, daß man die erstere kontinuierlich von oben zuführt. Die durch den Strom entstehende Kalilauge ist schwerer.

Es wird also so gearbeitet, daß die zugeführte Chlorkaliumlösung immer nur den oberen Teil der Glocken erfüllt, während die Kalilauge in die Wanne fließt. In dieser Wanne stehen etwa 25 Glocken; sie ist mit Überlauf versehen, so daß die Kalilauge kontinuierlich entnommen wird, während das Chlor durch Öffnungen derselben Wanne abströmt. Der Unterschied des spezifischen Gewichts von Chlorkaliumlösung und von Kalilauge wird somit benutzt, um Schichten im Innern der Glocken zu bilden, und der Betrieb ist so zu leiten, daß diese Schichten nicht durcheinander gehen.

Überhaupt handelt es sich darum, räumlich zu trennen, insbesondere Kaliumhydroxyd von dem gleichzeitig entstehenden Chlor. Dies bietet noch mancherlei Schwierigkeit, so daß die früher beschriebenen Verfahren dadurch nicht verdrängt sind.

Anders steht es mit der Herstellung von Kaliumchlorat. Denn diese beruht darauf, daß Chlor auf Kaliumhydroxyd einwirkt. Man läßt zunächst diese beiden entstehen, indem man gesättigte Chlorkaliumlösung mit Platin-Iridium-Anodennetzen elektrolysiert, und bringt sie dann durch Rührer zur Einwirkung aufeinander; verfolgt also gerade das Umgekehrte von Trennung.

Die erste Bedingung für die Chloratbildung ist, wie früher erörtert, eine Temperatur von etwa 50°. Man wendet deshalb die Chlorkaliumlösung heiß an und bewirkt außerdem die Oxydation etwa entstehenden Hypochlorits durch Zusatz von Chromat. Das reichlich sich bildende Chlorat ist ziemlich strombeständig. Es kristallisiert bereits während der Elektrolyse zum Teil aus.

Natürlich wird durch Einwirkung von Chlor auf Kali auch Chlorkalium regeneriert. Doch findet dies stets wieder Strom und wird gespalten.

Im ganzen verläuft der Prozeß so gut, daß dadurch die früher erwähnten Verfahren der Chloratfabrikation beschränkt wurden. Die früher hervorgehobene Verunreinigung des Chlorats durch Kaliumbromat, welche das Präparat besonders empfindlich macht, kommt aber auch hier in Betracht, sofern Karnallit-Endlaugen benutzt werden, wie es häufig der Fall ist.

Bemerkenswert bleibt, daß auf dem Gebiete der Kalisalze besonders leicht mehrere Verfahren nebeneinander bestehen, weil es sich um verhältnismäßig seltene Stoffe handelt, die in verschiedenen Formen natürlich vorkommen. Als eigentümlich sind daher noch folgende Verfahren hervorzuheben, die zur Gewinnung von Chlorkalium, Pottasche usw. führen.

I. Die Gewinnung von Chlorkalium aus Seewasser wird z. B. an der französischen Küste des Mittelmeeres in Alais (Departement Gard) ausgeführt und verläuft wie folgt. Indem man 75 cbm Meerwasser auf 1 cbm konzentriert, gewinnt man 120 kg Seesalz und behält eine Lauge, die allmählich etwa 40 kg Natriumsulfat (Glaubersalz) neben 10 kg Chlorkalium entstehen läßt. Zunächst hat man in der Lauge als wesentliche Bestandteile: Chlornatrium, NaCl, ferner Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, und Chlorkalium, KCl. Sie wird durch einen Abkühlungsapparat geleitet und bis auf + 6° C abgekühlt. Dabei erfolgt eine Umsetzung zwischen den ersteren beiden Bestandteilen:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Magnesiumsulfat}}{MgSO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlormagnesium.}}{MgCl_2}$$

Glaubersalz kristallisiert aus, und es treten, nach Zufügung von Chlormagnesium, die Bedingungen zur Bildung von Karnallit ein; man kommt zu Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, und Karnallit, KCl, $MgCl_2 + 6\,H_2O$, indem man nach Bedarf Chlormagnesium zusetzt, nachdem Glaubersalz auskristallisiert ist, und dann auf 36° Bé eindampft, um nachher zum zweiten Male abzukühlen und den Karnallit zu zerlegen, wie in Staßfurt.

In den Endlaugen, die namentlich Chlormagnesium enthalten, entdeckte Balard das Brom; die Anwesenheit von Brommagnesium, $MgBr_2$, macht die Analogie des Staßfurter Betriebes mit der Seewasserverarbeitung vollständig.

Kalisalze und Brom sind wesentliche Stützen für den Seewasserbetrieb, und es ist nicht wünschenswert, daß dieser veraltet. Denn man hat in neuester Zeit gesehen, daß in der Luft noch manches zu ent-

decken ist; ebenso ist das Seewasser der weiteren Untersuchung wert, weil es diejenige Lösung ist, welcher in irgendeiner Form alles Irdische zugeführt wird, und zugleich diejenige, die in unbegrenzten Mengen zur Verfügung steht.

Es werden ferner andere Kalisalze aus Quellen gewonnen, die nur unter besonderen Verhältnissen lohnend sind. Dieses ist bei dem seltenen Kali viel leichter der Fall, als bei dem stark verbreiteten Natron. So hat heute noch eine gewisse Bedeutung die älteste, den Namen erklärende Gewinnung von

II. Pottasche aus gewissen Pflanzenaschen.

Fast alle Pflanzen enthalten etwas dem Feldspat entstammendes Kali, und zwar meistens an sogenannte Pflanzensäuren gebunden. Einige Pflanzen enthalten viel. Diese Salze liefern beim Veraschen Karbonate, wie schon bei »Barilla« aus den natronreichen Seewasserpflanzen erörtert wurde. Beispielsweise zersetzt sich Kaliumoxalat nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumoxalat}}{K_2C_2O_4} = \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Die größere Löslichkeit des Kaliumkarbonats (112 Teile in 100 Teilen Wasser bei 20° C) erleichtert dessen Trennung von den Natronsalzen usw. Man kommt also leicht dahin, Rohsalze zu gewinnen, welche so viel Kali enthalten wie der Karnallit, der im rohen Zustande mit viel Verunreinigungen aus den Gruben gefördert wird, so daß etwa 16,6 % Chlorkalium darin enthalten sind.

Früher war solche Asche, namentlich Holzasche, der Rohstoff zur Herstellung von Alkali, und zwar schon zu Plinius' Zeiten.

Plinius gibt an, daß man die Holzasche in geeigneten Gefäßen mit Wasser übergoß, auslaugte und so lixivium gewann, welches zu Reinigungszwecken aller Art benutzt wurde. Jetzt findet dies wesentlich aus anderem Grunde statt.

In einzelnen Fällen lohnt es sich, bestimmte Pflanzen zu sammeln, weil sie nicht allein Kalisalze liefern, sondern noch andere verwertbare Produkte, z. B. Jod und Tangkohle. Dies sind vornehmlich im Meere oder an den Küsten der Meere wachsende Algen oder Tangarten:

1. fucus palmatus, serratus, nodosus, welcher an Felsen und Klippen geschnitten wird, und der Seetang, d. h.

2. laminaria digitata, welche von Stürmen losgerissen und an die Küsten geworfen wird, besonders in folgender Weise. Wenn diese Pflanzen durch den Kanal zwischen England und Frankreich treiben, so werden sie schließlich rechts oder links ans Land geworfen. Daher finden wir deren Benutzung ebensowohl in Schottland und Irland, wo

man »Kelp« macht, wie an den französischen Küsten der Bretagne und Normandie, wo das Produkt »Varec« heißt.

Diese Pflanzen werden aber auch durch Taucher oder mit anderen Mitteln hervorgeholt, z. B. in Japan, so daß viele Leute davon leben. Dafür bestimmend ist folgendes.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese alljährlich in Masse angeschwemmten oder hervorgeholten Tangarten Jodverbindungen enthalten. Sie nehmen diese im Meerwasser äußerst spärlich vorhandenen Verbindungen auf, so daß sie benutzbar werden. Die durch Verbrennen oder Destillieren erhaltenen Aschen bilden also den Rohstoff, auf welchen bei Jod zurückzukommen ist. Hier sei nur gesagt, daß der Prozeß des Auslaugens solcher Aschen, bei denen es sich um Zehntelprozente von Jodverbindungen handelt, mit den bei Rohsoda beschriebenen Apparaten und nach den dort erörterten Grundsätzen rationell wird. Er liefert erhebliche Mengen von Kalisalzen und ist daher als eine der hierfür benutzten Quellen anzusehen. Man bekommt durch Eindampfen in bestimmten Absätzen: 1. Chlorkalium, 2. Natronsalze, Sulfat usw., 3. Kaliumsulfat, 4. Kaliumkarbonat, und behält die Lauge mit Jodverbindungen.

Der Kelp enthält leicht 25—30 % Chlorkalium, wenn er schließlich nur 1/2 % Jod liefert. Auf diese Endlauge ist bei Jod zurückzugreifen.

Wie aus diesen Tangen Chlorkalium und Kaliumsulfat hervorgehen, so kann unter den Pflanzen, die Kaliumkarbonat in der Asche enthalten, noch die Zuckerrübe (beta cicla) genannt werden. Es häufen sich also Kalisalze in den Rückständen der Zuckerfabriken, in der sogenannten Melasse, an.

Die Melasse wird nach mehreren Verfahren entzuckert oder auch durch Gärung nutzbar gemacht. Es entstehen dann Laugen oder »Schlempen«, welche die von den Rüben aufgenommenen Kalisalze neben viel organischen Stoffen enthalten, so daß die Bedingungen zur Bildung von Pottasche gegeben sind. Man führt die in die letzte Abteilung des Ofens einfließende Schlempe nacheinander in die der Feuerung näherliegenden Abteilungen, bis sie in der ersten nicht allein zur Trockne kommt, sondern in Brand gerät, während in der letzten Abteilung wieder neue Schlempe nachgefüllt wird.

Auch dies hat seinen für die Sache wesentlichen Nebenvorgang. Es entstehen Cyanverbindungen in ähnlicher Weise wie durch die Sodaschmelze nach Leblanc. Während aber in der Soda die Menge so gering ist, daß sie als Verunreinigung bezeichnet und zerstört wird,

ist die Schlempe ein Hauptrohstoff für Cyanverbindungen geworden, und es verlohnt sich ihre Verarbeitung schon wegen dieser.

III. Schließlich kommt noch in Betracht, daß nicht nur die Pflanzen, sondern auch Tiere, welche kalihaltige Pflanzen fressen, Kali in brauchbarer Menge anhäufen, so daß es Pottasche aus Wollschweiß gibt. Die Tiere scheiden regelmäßig kalihaltigen Schweiß durch die Poren der Haut ab, und wenn die Haut mit Wolle besetzt ist, so sammelt sich in letzterer das Kali in Fett und Schweiß an.

Diese Bedingungen treffen besonders bei Schafen zu; man kann daher aus Schafwolle ein rohes Wollfett gewinnen, welches durch passende Reinigung »Lanolin«, ein halb verseiftes, leicht in Lösung zu bringendes Fettsalz wird, während andere Kalisalze bei der Reinigung in Lösung gehen.

Der Hauptsache nach hat man Verbindungen der Ölsäure und Stearinsäure, wahrscheinlich auch der anderen Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure. Diese Säuren kann man auch in schwerlösliche Kalksalze überführen und dann vergasen, so daß ein Leuchtgas entsteht.

In beiden Fällen hat man Laugen, die Kalisalze enthalten, und zwar in erheblichen Mengen, wenn große Massen von Wolle, z. B. australische oder Kapwollen, in den Mittelpunkten dieser Industrie zur Reinigung gelangen. Der Schweiß beträgt im Durchschnitt 15 % vom Gewicht des rohen Vlieses und enthält viel Kali. Auch diese Laugen werden daher eingedampft und kalziniert, so daß Pottasche entsteht.

Demnach gehen auf dem Gebiete der Kalisalze manche Produktionen neben dem großen, an Bergbau anknüpfenden Betriebe her. Was insbesondere das wichtigste Kalisalz, die Pottasche, betrifft, so werden die Hauptmengen aus Chlorkalium nach den angegebenen Verfahren hergestellt, so daß Deutschland nicht nur den eigenen Bedarf deckt, sondern noch viel Pottasche ausführt.

Daneben werden aber alle die bezeichneten Quellen benutzt, und so ist die Pottasche des Handels außerordentlich verschieden. Meist enthält sie Schwefelverbindungen und kaustische Alkalien. Infolge der Benutzung der verschiedenen Rohstoffe für Kaliumkarbonat kommt viel unbestimmtes Präparat in den Verkehr.

Bezüglich der Reinigung des in der einen oder anderen Weise erhaltenen Karbonats gilt etwa folgendes.

Nur für vereinzelte Zwecke (Laboratoriums- und pharmazeutische Arbeiten) wird ganz reines Kaliumkarbonat verlangt. Dafür kann man das saure Kaliumbikarbonat, $KHCO_3$, herstellen und nach Analogie des Natriumsalzes zersetzen. Auch durch vorsichtiges Glühen reinen Kaliumnitrats mit Kohle erhält man ein reines Karbonat.

Im übrigen lassen sich die rohen Pottaschen in mancherlei Weise verbessern. Durch Glühen mit Kohle zersetzt man etwa vorhandene Schwefelverbindungen und führt Kaliumhydroxyd in Karbonat über. Dann löst man wieder und erhält durch neues Eindampfen ein besseres Produkt, auch bei genauer Regelung kristallinische Abscheidungen. Eine Analyse der Produkte ist aber immer zu empfehlen.

Anwendungen der Kalisalze. Schon in dem Umstande, daß Chlorkalium nicht wie Chlornatrium für Speisezwecke verwendet wird, tritt die geringere Bedeutung der Kalisalze, insbesondere des Chlorkaliums, zutage.

Daß anderseits die natürlich vorkommenden Kalisalze ihren Wert für landwirtschaftliche Zwecke haben, ist schon hervorgehoben.

Die übrigen Verwendungen entsprechen denjenigen der Natronsalze. Die Glasindustrie braucht Kaliumsulfat und Pottasche, die Seifenindustrie Pottasche und kaustisches Kali; denn kalihaltiges Glas und Kaliseife unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von Natronglas und Natronseife.

Man braucht aber die selteneren Kalisalze nur dann, wenn sie für die betreffende Verwendung bestimmten Vorzug haben. Dementsprechend stellt man etwa 13 mal so viel Soda her wie Pottasche.

Mit den Alkalien in natürlichem Zusammenhange durch ihr Vorkommen stehen die dem Chlor in chemischer Beziehung ähnlichen Elemente Brom und Jod.

Brom.

Eigenschaften des Broms. Wie das Quecksilber unter den Metallen, so zeigt das Brom unter den Nichtmetallen die seltene Erscheinung, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein.

Brom ist in größerer Masse dunkelbraunrot, in dünnen Schichten hyazinthrot. Bei 0° hat es das spezifische Gewicht 3,18 und erstarrt bei — 7,4°. Es siedet bei 63°.

Die Löslichkeit in Wasser ist unbedeutend. 100 Teile Wasser lösen bei 15° ungefähr 3 Teile Brom.

Im Lichte zersetzt sich diese Lösung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Brom}}{2\,Br} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Bromwasserstoff}}{2\,HBr} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Gegen organische Stoffe verhält sich das Brom ähnlich dem Chlor, so daß viele Farbstoffe zerstört und andere Körper wesentlich verändert werden. Auch der Geruch ist demjenigen des Chlors ähnlich, aber stärker und unangenehmer. Die desinfizierende Wirkung ist stark.

Beide Elemente verbinden sich zu heftig wirkenden Verbindungen.

Vorkommen. Das Brom findet sich in zwar geringer, aber immerhin berechenbarer Menge im Meerwasser. Das Wasser des Ozeans enthält 0,008 % Brom, d. h. 80 Gramm im Kubikmeter. In dem Wasser von Meerengen, von Binnenseen, von Salzquellen usw. findet sich mehr, weil schwerer lösliche Salze durch Verdunstung ausgeschieden sind und die Bromverbindungen, insbesondere Brommagnesium, zu den leichtlöslichen gehören. Ebenso enthalten die Salzlager, die ja aus Meerwasser entstanden sind, Brom, sofern die Mutterlauge mit zur Kristallisation gekommen ist. Die Bromverbindungen bleiben in Lösung bei Verarbeitung der Kalisalze.

In Nordamerika treten Salzsolen, welche bis zu 0,3 % Brom enthalten, zutage, und zwar in den Staaten von Michigan und West-Virginia. Im Verkehr spielt daher deutsches und amerikanisches Brom eine Rolle.

Die Darstellung kann darauf begründet werden, daß Brom ein schwächeres Metalloid als Chlor ist, so daß Brommetalle durch Chlor zerlegt werden.

Man entwickelt also Chlor aus Braunstein und Salzsäure, wie früher beschrieben, und läßt die Endlaugen, welche Brommagnesium enthalten, zufließen. Dann wird das Brom frei, destilliert über und wird der Hauptmenge nach als solches verdichtet, während weitergehende Dämpfe an Eisen gebunden werden und ein gut zu benutzendes Eisenbromür geben.

Die Apparate können einfach hergerichtet werden, indem man trogartige Kästen aus Sandsteinplatten, welche durch plastischen Ton dichtgemacht sind, zusammenstellt.

Auf Siebböden liegt Braunstein, und durch Ansatzrohre oben fließt einerseits Bromlauge direkt aus den Abdampfpfannen zu, anderseits Salzsäure, wie Figur 44 erkennen läßt.

Durch richtigen Zulauf der ersteren muß das Brom stets im Überschuß gehalten werden, damit alles Chlor an Magnesium gebunden bleibt und nicht etwa Chlorbrom bildet.

Bei Anwendung flüssigen Chlors kann man abmessen und genau regeln. Eisen wird vorgelegt für etwa bei der Kühlung übergehendes Brom. Wenn die Laugen Chlornatrium enthalten, was meistens der Fall ist, kann man auch dadurch Chlor bilden, daß man Schwefelsäure und Kaliumchlorat zusetzt: das Chlornatrium liefert Salzsäure, welche mit dem Chlorat freies Chlor bildet. Wenn trotz aller Vorsicht Chlorbrom entsteht, wird Eisenbromür zu seiner Zerlegung benutzt und zum zweiten Male destilliert.

Dieses Eisenbromür wird auch als solches, durch Auflösen von

Eisendrehspänen in Brom, gemacht und für die Darstellung von Bromkalium benutzt.

Auch für Brom finden elektrolytische Verfahren allmählich Aufnahme und zwar nach dem bei Chlor gegebenen Muster.

Anwendung. Brom dient zur Herstellung von Bromkalium, welches in der Photographie und als Arzneimittel Verwendung hat; außerdem für Desinfektion und für wissenschaftliche Zwecke.

Jod.

Eigenschaften. Das Jod hat ein spezifisches Gewicht von 4,94 und ist ein schwarzgrauer, kristallinischer, metallglänzender Körper, dem Graphit nicht unähnlich, aber leicht zu verdampfen. Dabei entstehen

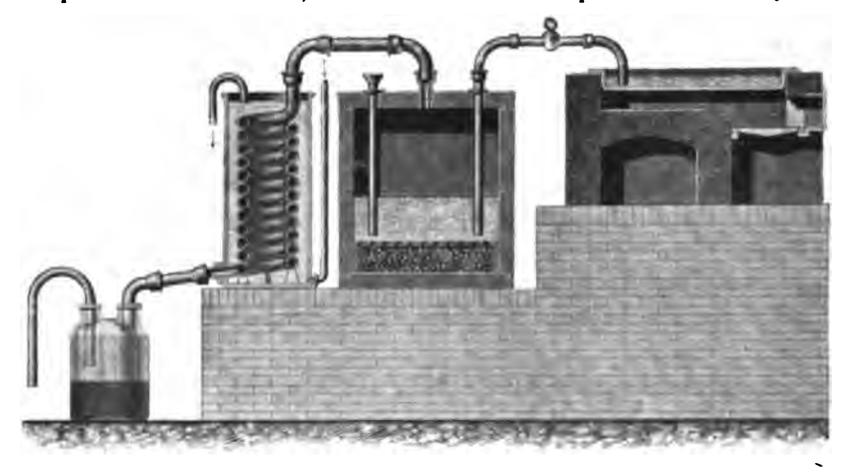


Fig. 44. Bromdarstellung.

violette, im gesättigten Zustande blaue Dämpfe, welche beim Erkalten nicht flüssig, sondern fest werden. Man erhält Kristalle oder unreinere Massen. Der Vorgang ist also lediglich Sublimation. Eine richtige Destillation, die bei Schwefel den Hauptbetrieb ausmachte, kommt hier nicht in Betracht.

Doch kann man Jod schmelzen, bei 116°; auch hat man Sieden, bei 183°, jedoch viel leichter mit Wasserdampf.

In Wasser ist es etwas löslich, leichter in Alkohol und Äther, sowie in Jodverbindungen, wie Jodwasserstoff und Jodkaliumlösung; auch in Schwefelkohlenstoff und Choroform.

Lösungen von Jod färben das Stärkemehl blau. Es bildet sich dabei eine lockere Verbindung, welche beim Erhitzen unter Entfärbung zerlegt wird, aber beim Erkalten wieder entsteht.

Vorkommen. Auch das Jod, wie viele andere Stoffe, kommt im Meerwasser vor. Man kann aber die Menge nicht mehr berechnen und das Jod aus den Mutterlaugen der Seewasserverarbeitung nicht mehr in lohnender Weise gewinnen. Alles hat seine natürliche Grenze. Die Gewinnung von Kalisalzen und Brom aus Seewasser selbst ist nicht lohnend. Sie wird nur dadurch möglich, daß ein Betrieb der Gewinnung von Chlornatrium aus Meerwasser besteht, welcher stark konzentrierte Mutterlaugen hinterläßt.

Aber auch diese Mutterlaugen enthalten Jod nicht in solchen Mengen, daß man es gewinnen könnte. Daß trotzdem diese große Quelle benutzbar wird, beruht darauf, daß wir gewisse Jodsammler kennen, und es wird dadurch die Frage angeregt, ob auch andere, im Meere vorkommende Stoffe in bisher unbekannter Weise gesammelt werden, so daß man sie verwerten könnte.

Die Sammler des Jods sind bekannte und bestimmte Pflanzen, die bei Kalisalzen schon erwähnten Seealgen und Seetange. Nur durch deren Vermittlung wird es uns regelmäßig verschafft. Der dadurch geschaffene Wert ist aber so groß, daß in Japan, wo die Gewinnung und Verarbeitung der Algen an den ausgedehnten Küsten besonders fleißig betrieben wird, ein Jahreswert von mehr als 2 Millionen Dollar dadurch erzeugt wird. Allerdings kommt dabei in Betracht, daß die Japaner nicht nur Jod, sondern Gelatine und Leim, auch mehrere Salze aus den Algen darstellen.

Auf die Mitwirkung dieser Pflanzen führt man auch das Vorkommen von Jodverbindungen bei dem Chilisalpeter zurück.

Auch einige Salzsolen und gewisse Mineralien enthalten Jod.

Die Darstellung knüpft an die Tange oder die Mutterlaugen des Salpeters an.

A. Die bei den Kalisalzen aus Tangen erwähnte Endlauge enthält Jod- und Schwefelverbindungen sowie Karbonate. Es erfolgt daher, wenn man Braunstein und Schwefelsäure zusetzt, erst eine Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, dann Abscheidung von Schwefel.

Deshalb wird Schwefelsäure sehr allmählich zugesetzt; dann, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, Schwefel als schaumige Masse abgeschöpft und die Lauge mit mehr Schwefelsäure und Braunstein in die Destillierapparate gebracht.

Dieses Jod ist hauptsächlich als Jodnatrium vorhanden. Man kann deshalb abscheiden nach folgender Gleichung:

$$2\,NaJ + MnO_2 + H_2SO_4 = J_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Jodnatrium Braunstein Schwefelsäure Jod Mangansulfat Natriumsulfat Wasser.

und mit Wasserdampf überdestillieren, als Rohjod.

Dies geschieht in gußeisernen Kesseln, die mit Bleideckel versehen sind und tönerne Vorlagen haben, wie Fig. 45 zeigt.

Zur Darstellung dieses Rohjods läßt sich ferner bei Verarbeitung der Seealgen ein anderer Weg einschlagen. Sie werden getrocknet, zu Kuchen zusammengepreßt und in Gasretorten der trocknen Destillation unterworfen. Man erhält dann Ammoniak, Teer und Leuchtgas als Destillationsprodukte, während »Tangkohle« zurückbleibt. Diese gibt beim Auslaugen die Salze, insbesondere also die Jodverbindungen, ab

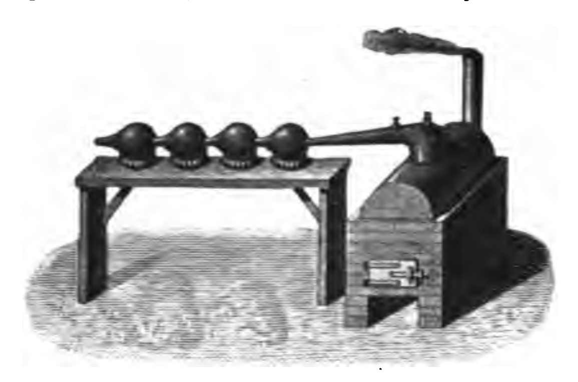


Fig. 45. Jodgewinnung.

und hat ihrerseits einen Wert als Entfärbungsmittel wie Holz- und Knochenkohle.

Der Verlust an Jod soll bei diesem Verfahren geringer sein als beim Veraschen, was wohl anzunehmen ist. Die Verarbeitung der Salze ist die obige.

Ferner kann man das Jod durch Einleiten von Chlor in die Lauge freimachen. Dabei ist jedoch schwierig, die richtige Grenze zu halten, indem zu wenig Chlor keine brauchbare Ausscheidung bewirkt und zu viel Chlor Chlorjod bildet. Deshalb empfiehlt sich die Anwendung von Eisenchloridlösung.

$$2\,NaJ + Fe_2Cl_6 = 2\,J + 2\,NaCl + 2\,FeCl_2$$

Jodnatrium Eisenchlorid Jod Chlornatrium Eisenchlorür.

Auch Permanganat mit Schwefelsäure wird benutzt; kurz: ein geeignetes Oxydationsmittel.

Das Jod ist im Wasser sehr schwer löslich und fällt zu Boden als Rohjod.

B. Bei den Salpeterlaugen ist weniger mit Jodnatrium und Jodmagnesium als mit Natriumjodat, JO_3Na, zu rechnen.

Deren Verarbeitung beginnt also mit Reduktion, und zwar kann diese erstens mit Bisulfit oder Natriumnitrit bewirkt werden, so daß sich ein schwarzer Schlamm abscheidet, der 80—85 % Jod enthält; oder zweitens durch Ferrosulfat und Kupfersulfat, so daß sich Kupferjodür, Cu_2J_2, bildet, welches versandt und z. B. hier durch Schwefelwasserstoff umgesetzt wird.

Das in der einen oder anderen Weise erhaltene Rohjod muß gereinigt werden. Dies geschieht durch Sublimation.

Man beschickt Tonretorten, die etwa 20 Kilogramm fassen, mit Rohjod, umkleidet sie ganz mit Sand, damit im Halse keine Verstopfung eintrete, und sublimiert in Vorlagen mit Deckel und Ableitung für Wasserdampf.

Verwendung: Früher war die Farbenindustrie eine starke Abnehmerin, als man noch Jodviolett und Eosin machte. Jetzt ist es hauptsächlich die Photographie, welche Jodkalium gebraucht, und die Medizin, welche Quecksilberjodid und andere Jodpräparate benutzt.

Bei Jod wie bei Brom ist insofern ein anderes Verhältnis als bei Chlornatrium und Chlorkalium, als man erst die Elemente rein darstellen muß, um dann mit deren Hilfe brauchbare Brom- und Jodmetalle zu gewinnen. Dies geschieht mit Hilfe von kaustischem Kali:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6\,KOH} + \underset{\text{Jod}}{6\,J} = \underset{\text{Jodkalium}}{5\,KJ} + \underset{\text{Kaliumjodat}}{5\,KJO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Das Jodat ist durch Eindampfen und Glühen mit Kohle ebenfalls in Jodkalium zu verwandeln.

Damit schließt die Besprechung der technisch wichtigen Elemente, die man chemisch als einwertige bezeichnet, sowie ihrer Verbindungen ab.

Die Hauptquellen für alle diese liegen in dem Meerwasser selbst, bzw. in, dem Meerwasser entsprechenden Lösungen früherer Zeit und den daraus entstandenen Ablagerungen bzw. Binnenwässern. Nur in einzelnen Fällen kommt in Betracht, daß solche Verbindungen durch das Pflanzenleben dem Meerwasser oder dem Erdboden entzogen werden, auch wohl durch den tierischen Organismus weiter wandern oder in den Rückständen von Industrien sich anhäufen, welche solche Rohstoffe verarbeiten. Beispiele dafür waren: Soda und Pottasche aus Pflanzenaschen, Pottasche aus Rübenmelasse und aus Wollschweiß, Jod aus Tangarten.

Was die vorwiegend zweiwertigen Elemente betrifft, so ist von den Nichtmetallen Schwefel in der Technik am wichtigsten. Dieser ist mit

seinen Hauptverbindungen schon besprochen worden. Ebenso fanden Metallverbindungen, z. B. die des Zinks und des Magnesiums, schon mehrfach Erwähnung. Auch kommen solche im Zusammenhange weiter vor.

Besondere Besprechung verlangen aber noch der Sauerstoff und die technisch wichtigen Verbindungen des Calciums.

Bei den Methoden zur Herstellung von Sauerstoff tritt wieder der Verwendungszweck als maßgebend hervor. Für einzelne Zwecke wird Sauerstoff möglichst rein verlangt, für andere kommt eine erhebliche Beimengung von Stickstoff nur rechnerisch in Betracht; endlich gibt es Verwendungen, die außer Sauerstoff auch Wasserstoff erfordern, so daß die Darstellung beider Gase zweckmäßig miteinander verbunden wird.

Demgemäß bestehen wesentlich drei Verfahren:

Sehr reiner Sauerstoff wird, wie schon angeführt, durch Zerlegung von Hyperoxyden erhalten. Als Hyperoxyd wird am besten dasjenige des Bariums benutzt. Es entsteht, wenn bei 750° Luft über erhitztes Bariumoxyd geleitet wird, und gibt bei niederer Temperatur und vermindertem Druck Sauerstoff wieder ab. Die Vorgänge sind also folgende:

$$\underset{\text{Bariumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff (der Luft)}}{O} = \underset{\text{Bariumhyperoxyd,}}{BaO_2}$$

$$\underset{\text{Bariumhyperoxyd}}{BaO_2} = \underset{\text{Bariumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Für den ersten Vorgang ist Bedingung, daß der Baryt porös und hart ist, was durch Herstellung aus Bariumnitrat bei Glühhitze erzielt wird. Ferner muß die zugeführte Luft frei von Kohlensäure und von Staub sein. Das ist schwieriger zu erfüllen; denn man muß die Kohlensäure durch kaustischen Kalk und Ätznatron bei vollkommener Trockenheit entziehen, so daß Staub leicht hinzukommt.

Nachher ist der Luftdruck auf etwa fünf Zentimeter Quecksilber zu ermäßigen, also der Sauerstoff aus den Retorten abzusaugen, nachdem man durch Ventile den Zutritt der Luft abgestellt hat.

Man erhält ein Gas von etwa 98 % Sauerstoff mit wenig Stickstoff. Der Stickstoffgehalt ist meistens höher, wenn man, wie jetzt üblich, Sauerstoff aus verflüssigter Luft durch fraktionierte Destillation gemäß den Verfahren von Pictet und Linde herstellt. Einen reineren, dem aus Bariumsuperoxyd ebenbürtigen Sauerstoff kann man aber aus Luft in einfacherer Weise, ohne vorherige Verflüssigung der Luft, gewinnen, wenn man, nach dem hauptsächlich von Hildebrandt durchgearbeiteten Verfahren, durch Wasser auf etwa 15° abgekühlte, sehr stark komprimierte Luft (180 Atmosphären) zunächst durch den aus der Anlage

entweichenden kalten Stickstoff weiter abkühlt (Gegenstrom) und dann unter Einführung in weitere Räume, deren Wandungen größere Metallmassen enthalten, so weit entspannt (0,3 Atmosphären), daß sich in den oben gelochten Spiralwindungen, welche sich an den Entspannungsraum

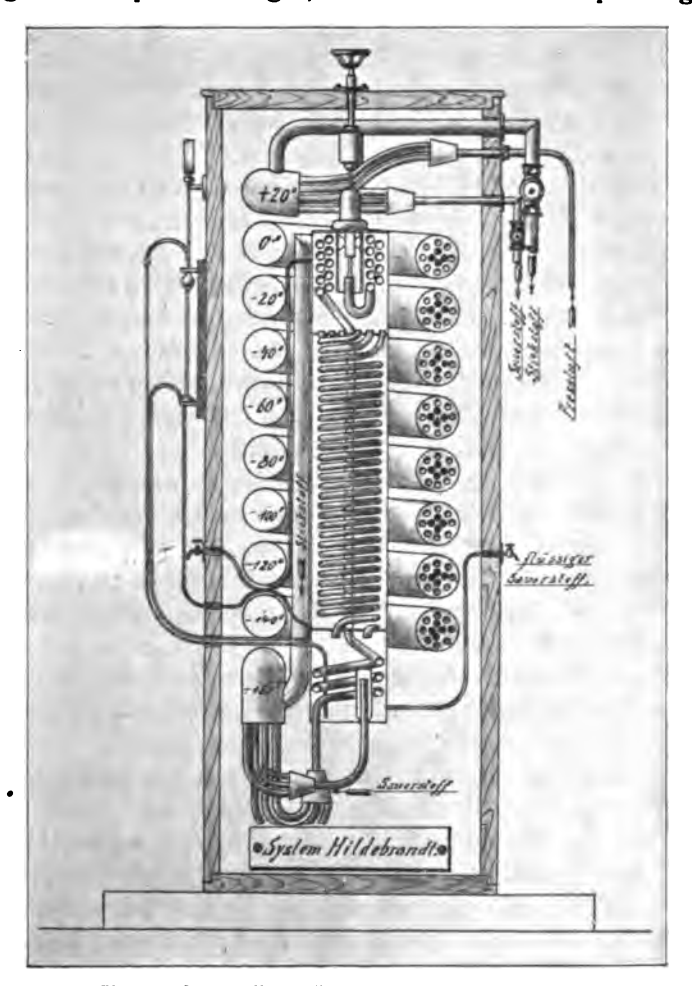


Fig. 46. Sauerstoffherstellung aus Luft nach Hildebrandt.

anschließen, im wesentlichen nur reiner Sauerstoff in flüssiger Form ausscheidet. Man kann diesen Prozeß im Gegensatz zu der fraktionierten Destillation, welche bei der Spiritusherstellung zu niedriger siedendem Alkohol führt, als Dephlegmation oder fraktionierte Kondensation bezeichnen, da es sich im vorliegenden Falle um die Gewinnung des höher siedenden Sauerstoffs handelt.

Die Zeichnung läßt den Betrieb mit der Hildebrandtschen Anlage leicht erkennen. Dies führt auf die Besonderheiten, welche flüssige Luft im Vergleich mit den schon erwähnten, verflüssigten Gasen bedingt.

Die flüssige Luft hat unter Atmosphärendruck eine Temperatur von etwa: — 190°. Sie würde bei gewöhnlicher Zimmerwärme in geschlossenen Behältern so starken Druck entwickeln, daß die bei Schwefeldioxyd erwähnten Vorschriften für verflüssigte Gase nicht anwendbar sind.

Für den Verkehr mit flüssiger Luft haben daher zunächst offene, doppelwandige Flaschen eingeführt werden müssen.

Durch Auspumpen des Zwischenraums der Wandungen ist die Wärmeleitung, durch metallischen Überzug die Wärmestrahlung vermieden. In diesen, nicht luftdicht verschlossenen Flaschen findet nun auch die Versendung statt, wobei in passender Weise Erschütterung und Umfallen zu vermeiden ist. Die Flaschen stehen in Drahtkörben mit Filzeinlagen. Neuerdings ist es auch gelungen, solche doppelwandige Behälter aus Porzellan herzustellen.

Für die Gewinnung von Sauerstoff ist es wesentlich, daß das Gemenge zuerst Stickstoff abdunsten läßt, so daß Sauerstoff zunächst noch im flüssigen Zustande verbleibt. Man erkennt dies an dem gewöhnlichen Verhalten des Sauerstoffs und sieht insbesondere, daß flüssiger Sauerstoff sehr stark wirkt. Kohle verbrennt in reinem Sauerstoff mit intensivem Lichte.

In der Tat steht die Sache so, daß der Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs bei Atmosphärendruck gleich — 194° und derjenige des Sauerstoffs gleich — 180,5° ist.

Damit hängt es zusammen, daß der in verflüssigter Luft vorhandene Sauerstoff in den offenen Behältern ziemlich lange erhalten bleibt. Durch die Verdunstung des Stickstoffs bildet sich in dem Halse der Flaschen eine Gasschicht, welche beim Mangel starker Erschütterung kein großes Bedürfnis zum Austausch mit der Luft hat, weil sie kälter und deshalb schwerer ist. So kommt man dazu, nach Verdunstung des Stickstoffs brauchbaren Sauerstoff zu haben.

Es ist ferner zu beachten, daß bei der Verflüssigung der Luft Sauerstoff zuerst flüssig wird. Die ersten Tropfen, die sich aussondern, enthalten fast 50 % Sauerstoff und der letzte Tropfen, der bei der Verflüssigung entsteht, ist ein Stickstoff, der etwa 7 % Sauerstoff enthält.

Alles dies wird benutzt, wenn der flüssige Zustand nur als Hilfsmittel der Trennung dient und schließlich Sauerstoff in der üblichen Gebrauchsform — also gepreßtes Gas — herzustellen ist.

Man treibt die Verflüssigung nur so weit, daß mit Sicherheit aller Sauerstoff verflüssigt ist. Den immerhin zugleich verflüssigten Stickstoff läßt man dann abdunsten und benutzt die dabei entstehende Kälte zur Vorkühlung neuer Mengen von Sauerstoff.

Dabei kommt wieder das Prinzip des Gegenstroms mit Erfolg zur Anwendung und zwar in einer Weise, die bei der Kälteerzeugung mit Hilfe von Ammoniak noch besonders erläutert wird.

Im übrigen ist noch nicht daran zu denken, den Sauerstoff in flüssiger Form dauernd aufzubewahren. Dafür kann nur das Gas ins Auge gefaßt werden, dieses aber unter starkem Druck, so daß man verhältnismäßig viel in einem gewissen Volumen hat. Man läßt also den verflüssigten Sauerstoff auch vergasen, sammelt ihn zunächst in geeigneten Gasbehältern, die nach der Art der Luftballons aus Zeug hergerichtet sein können, und komprimiert ihn nach Bedarf.

Er enthält noch etwa 2—4 % Stickstoff. Diese Beimengung hat für viele Zwecke keine Bedeutung, während ein entsprechender Gehalt an Wasserstoff allerdings berücksichtigt sein will.

Dies kommt bei dem dritten, dem elektrolytischen Verfahren in Betracht. Es wird benutzt, wenn man beide Bestandteile des Wassers gebraucht. Die Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff ist aber, wie nach den gegebenen allgemeinen Auseinandersetzungen zu erwarten ist, nicht vollständig, auch bei Anwendung von Diaphragmen usw.

Die Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff sind nicht ungefährlich, weil Entzündungen vorkommen können. Wenn man z. B. 4 % Wasserstoff hat, so bedeutet dies 6 % Knallgas. B u n s e n hat allerdings festgestellt, daß bei Atmosphärendruck erst ein höherer Knallgasgehalt — 8,7 % — die Explosionsfähigkeit bedingt. Da aber der zur Versendung kommende Sauerstoff bedeutend höheren Druck hat, und da solcher Sauerstoff auch aus dem Auslande mit unkontrollierbarem Gehalt an Wasserstoff eingeführt wird, so ist es nötig geworden, über die zulässige Höhe des letzteren Bestimmung zu treffen.

Was die Möglichkeit der Entzündung betrifft, die auch bei reinem Sauerstoff und reinem Wasserstoff vorliegt, aber wohl zu beseitigen ist, so handelt es sich wesentlich um Fettstoffe, welche durch den stark auf- oder überströmenden Sauerstoff Feuererscheinung geben, während Wasserstoff durch die Reibungshitze bei heftiger Ausströmung sich entzünden kann.

Die Dichtung der Sauerstoffbehälter ist daher unter Ausschluß von Fettstoffen zu bewirken und heftiges Ausströmen des gepreßten Wasserstoffs zu vermeiden.

Die V e r w e n d u n g des in der einen oder anderen Art ge-

wonnenen Sauerstoffs läuft namentlich auf Herstellung hoher Temperaturen hinaus. Zum Löten und Schweißen dient die Knallgasflamme, welche zugleich die Benutzung von Wasserstoff bedingt. Dieser wird durch die Elektrolyse des Wassers in einem Reinheitsgrade von 98 bis 99 % geliefert. Bei Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff steigt die Temperatur so hoch, daß man Eisen mit Eisen zusammenschmelzen kann. Man bezeichnet dies als „autogenes Schweißen".

Das in den letzten Jahren zu hoher Bedeutung gelangte „autogene Schneiden" eiserner Gegenstände, von eisernen Platten aller Art, von Stäben, Masten usw. erfordert ebenfalls einen sehr reinen Sauerstoff (mindestens 98 %igen), der auf die durch die Stichflamme eines Knallgasbrenners vorgeheizte Stelle der Eisenplatten gerichtet wird. Es beruht dieses Verfahren, welches Eisen beliebiger Stärke nach einer vorgezeichneten Linie scharf zu durchschneiden gestattet, auf der exothermischen Reaktion, welche bei der Oxydation des auf Gelbglut erhitzten Eisens durch den reinen Sauerstoff eintritt und an der von dem letzteren getroffenen Stelle ein Schmelzen des Eisens bewirkt.

Die Benutzungen des Sauerstoffs sind aber nicht nur chemischer, sondern auch hygienischer Art. Man verbessert durch Sauerstoff die Luft in Kranken- und Arbeitssälen, man schützt bei Unglücksfällen in Bergwerken dadurch vor Erstickung. Die Luftschiffer nehmen Sauerstoff mit und atmen diesen in hohen Luftschichten durch ein dickes Nargileh-Mundstück, welches nebenbei Luft zuläßt.

Kurz die Benutzung ist schon mannigfaltig, der Preis aber noch so hoch, daß an Verwendung an Stelle von Luft in Feuerungen nicht zu denken ist. Dies erst würde die große Umwälzung hervorbringen, die in der Herstellung rauchloser und nicht verschwendender Feuerungen liegt.

Calciumverbindungen.

Danach folgen die technisch wichtigen Verbindungen des Calciums, abgesehen von Calciumcarbid (vgl. Leuchtgas).

Im wechselseitigem Zusammenhange stehen:

Calciumoxyd und Calciumkarbonat

CaO $CaCO_3$.

Eigenschaften: Calciumoxyd ist eine weiße amorphe Masse, porös und sehr schwer zu schmelzen.

Es zieht Wasser an und bildet Hydroxyd, $Ca(OH)_2$. Allgemein bekannt ist die dabei eintretende Erhitzung. Weniger beachtet wird, daß auch Ausdehnung damit verbunden ist. Beides kann sich aber



bemerklich machen, besonders wenn wenig Wasser vorhanden ist. 100 Teile Calciumoxyd binden hierbei 32 Teile Wasser. Ist nicht außerdem Wasser vorhanden, so kann die Erhitzung zu Entzündung führen und Zerspringen der Gefäße eintreten. Namentlich aber gibt dieses Verhalten für natürliche Vorgänge eine Erklärung. Nur wenn Raum vorhanden ist, geht die Verbindung des Calciumoxyds mit dem Wasser ohne Nebenwirkung vor sich.

Das Produkt Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, ist in Wasser wenig löslich: 100 Kubikzentimeter gesättigtes Kalkwasser enthalten bei 15° nur 0,132 Gramm Calciumoxyd.

Dennoch hat der Kalk die Wirkung eines Alkalis, weil sich leicht die sogenannte „Kalkmilch“ bildet, d. h. eine Suspension, die viel Calciumhydroxyd zur Wirkung bringt.

Calciumhydroxyd gibt erst bei 300° wieder Wasser ab; es wird aber bei gewöhnlicher Temperatur von Kohlensäure angegriffen:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Daher findet sich in der Natur fast immer Calciumkarbonat da, wo vielleicht früher Oxyd oder Hydroxyd gewesen ist.

Entsprechend der verschiedenartigen Entstehungsart hat das Karbonat verschiedene Beschaffenheit. Wenn man von weniger wichtigen Vorkommen dieses Karbonats absieht, z. B. vom Arragonit, so bleiben vier, die praktisch eine große Bedeutung haben, und diese vier lassen sich wieder in zwei Gruppen zusammenfassen, je nachdem sie kristallisiert oder amorph sind.

Infolgedessen hat man:

Gruppe A: Marmor und Kalkspat, zwei kristallinische Arten von Calciumkarbonat, und

Gruppe B: Kreide und Kalkstein als amorphe Arten.

Die ersten beiden kommen in der chemischen Industrie nur insofern zur Verwendung, als sie für andere Verwendung nicht geeignet sind.

Über die Eigenschaften, welche sie in anderer Weise wertvoll machen, und über ihr Vorkommen gilt folgendes:

1. Der Marmor, ein körnig-kristallinisches Calciumkarbonat, ist so hart und so klein-kristallinisch, daß er mit den schärfsten Instrumenten bearbeitet werden kann und immer nur nach Maßgabe der angewendeten Kraft nachgibt. Infolgedessen nimmt er sowohl glatten Schliff als die ausgeprägtesten und feinsten Formen an. Dabei ist er so widerstandsfähig gegen die Atmosphärilien, daß er die erhaltene Form durch Jahrtausende treu bewahrt, wenn nicht besonders un-

günstige Verhältnisse hinzukommen. Der Marmor ist deshalb der berufenste Träger künstlerischer Formgebung.

Als Vorkommen weißen Marmors sind von alters her berühmt diejenigen vom Pentelikon bei Athen und von Carrara in Oberitalien; neuerdings ist dazu ein gleichwertiges in Tirol gekommen, dasjenige von Laas.

Verbreiteter in allen Ländern und mannigfaltig ist der bunte Marmor, der seine gleichmäßige oder stellenweise Färbung den Oxyden schwerer Metalle verdankt, also unrein ist.

2. Kalkspat kristallisiert in Rhomboëdern und anderen Formen des hexagonalen Systems. Klare, durchsichtige Kalkspatkristalle zeigen — bei bestimmter Stellung der Kristallachsen — Doppelbrechung des Lichts und finden daher optische Verwendung. Diese kommen hauptsächlich von Island.

Matter und unreiner Kalkspat, der verbreiteter ist, wird als Flußmittel bei Hüttenprozessen geschätzt.

3. Kreide und Kalkstein sind amorph, und zwar ist die Kreide erdiges und weiches Calciumkarbonat, der Kalkstein dicht und härter.

Beide haben ausgedehnte Vorkommen in allen Ländern der Erde. Für uns sind erstens die Kreidelager auf Rügen von Bedeutung, ferner das Kalksteinlager von Rüdersdorf bei Berlin und drittens gelblichweiße Kalksteine im bayerischen Jura, zu welchen letzteren auch der lithographische Stein gehört.

Das amorphe Calciumkarbonat dient den großen Prozessen der chemischen Industrie, die zum Teil schon erwähnt wurden, zum Teil noch zur Besprechung kommen. Dabei kommt meistens der Kalkstein als festere, kompakte Masse zur Verwendung, seltener die feinere Form, die Kreide.

Diese wiederum, gereinigt als Schlämmkreide, hat ausgedehnte Benutzung zu plastischen Arbeiten: Bilderrahmen, Spiegelrahmen, Stuckarbeiten usw. sind häufig nichts anderes als Kreide mit einem Bindemittel, die in Formen abgepreßt wurde, um nachher mit Vergoldung oder Farbe versehen zu werden.

Außerdem dient Calciumkarbonat zur Herstellung von kaustischem Kalk und von Kohlensäure.

Während es im geschlossenen Raume als solches schmilzt — natürlich bei hoher Temperatur, aber z. B. bei Hüttenprozessen — gilt die Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

wenn beim Glühen des Steins die Kohlensäure entweichen kann.

Dies wird in großem Maßstabe bewirkt, indem man starken Zug herstellt und die Kohlensäure verdrängt.

Die Verdrängung findet im einfachsten Falle durch die von seitlich angebrachten Feuerungen herkommenden Heizgase statt. Die Einrichtung ist aber schon dabei eine besondere, insofern man nicht für eine Ofenbeschickung die erforderliche Glühtemperatur herstellt, dann erkalten läßt und nachher von neuem wieder anfängt.

Wie bei allen großen Betrieben, arbeitet man auch hier ununterbrochen fort, solange es eben die Einrichtung gestattet. Wie wir sahen, daß ununterbrochene Betriebe der Auflösung von Soda usw., des Abdampfens von Salz usw. die rationellsten sind, ebenso ist bei Glühprozessen, von denen der einfachste hier vorliegt, üblich, jede Unterbrechung der Arbeit zu vermeiden. Das ist immer Sache des Betriebes. Der Apparat muß dazu passen und die Arbeitsweise überlegt werden. Hier handelt es sich insbesondere darum, daß die geglühten Massen in fortlaufendem Betriebe genügend erkalten und entnommen werden können.

Mit Rücksicht darauf ist der schachtförmige Raum des Kalkbrennofens in zwei Abteilungen zerlegt, von denen nur die obere in Glut erhalten wird, und zwar ununterbrochen, während die untere möglichst kalt bleibt, so daß das Produkt ohne Schwierigkeit entnommen werden kann. Dies wird im wesentlichen dadurch erreicht, daß die Feuerungen hoch liegen (bei *b* Fig. 47) und darunter ein gemauerter Schacht sich erstreckt, aus welchem der gebrannte Kalk entnommen wird.

Die Beschickung mit Calciumkarbonat erfolgt von oben, von Zeit zu Zeit, die Glut in der Mitte ist aber ohne Unterbrechung zu unterhalten, während die Entnahme des Produkts unten zeitweise erfolgt.

Die Abteilungen des Ofens erkennt man auf Figur 47.

Dabei kann die Heizung mit Generatorgasen stattfinden, wie später in anderem Zusammenhange erläutert wird. Die Einrichtung wird dann großartiger und verwickelter; aber das Wesen der Arbeit ist hierdurch bezeichnet.

Anwendungen des Ätzkalks, CaO, bzw. gelöschten Kalks, Calciumhydroxyds, $Ca(OH)_2$ und Calciumkarbonats, $CaCO_3$. Der Ätzkalk dient 1. im größten Maßstabe in der Bautechnik für Mörtel usw.; 2. zur Chlorkalkbereitung; 3. in der Zuckerindustrie zur Reinigung der rohen Säfte und zur Abscheidung des Zuckers als Calciumsaccharat aus Melasse; 4. bei der Glasbereitung neben Soda, Sulfat usw. und Kieselsäure, denn Alkalikalksilikat ist das Fensterglas; 5. als „Erdalkali" zur Abscheidung von Ammoniak, zur Bildung von Kalkseife in der

Stearinsäurefabrikation und in vielen anderen Zweigen der Industrie. Im ganzen handelt es sich um großen Verbrauch.

Anders wird die Einrichtung der Kalköfen, wenn beide Spaltungsprodukte, Calciumoxyd und Kohlensäure, benutzt werden sollen, wie dies z. B. bei der Ammoniaksoda der Fall war, auch im Betriebe der Zuckerfabrikation stattfindet. Dann wird die Kohlensäure, durch die Gase der Feuerung verdrängt, nicht ins Freie entlassen, sondern durch besondere Kanäle der Verwendungsstelle zugeführt.



Fig. 47. Kalkofen.

Natürlich ist solche Kohlensäure unrein, wie schon bei Ammoniaksoda erwähnt ist; sie wird aber besser, wenn man mehrere Öfen miteinander verbindet oder Ventilatoren zum Absaugen anwendet und die den Brennöfen entströmenden Gase durch Waschen mit Wasser reinigt.

Ebenso kann natürlich Magnesiumkarbonat verwendet werden, wenn grade Verwendung für die entstehende Magnesia ist. Dies geschieht unter Benutzung des Magnesits von Euböa.

Endlich kann entscheidender Wert auf die Reinheit der Kohlensäure gelegt werden, z. B. wenn sie zur Herstellung von Nahrungsmitteln, für Bierdruckapparate usw. dienen soll. Dann kommt bei der Herstellung von Kohlensäure aus reinem Marmor mit Salzsäure in

Betracht, daß sich dem Gasstrome Salzsäuredämpfe beimischen, deren Entfernung die bekannte Schwierigkeit macht.

Deshalb hat man anfangs bei Herstellung flüssiger Kohlensäure mit Vorliebe das natürliche, an manchen Orten der Erde entströmende Gas benutzt. Auch dieses entstammt im Innern der Erde zersetzten Karbonaten; es reicht aber für das allgemeine Bedürfnis schon lange nicht mehr aus.

Man zersetzt aus diesem Grunde Soda oder ein geschmolzenes Gemenge von Natrium- und Kaliumkarbonat durch verdünnte Schwefelsäure. Auch kann man die Kalkofengase von Alkalikarbonat absorbieren lassen, so daß Bikarbonat entsteht. Dann liefert dieses beim Erhitzen sehr reine Kohlensäure. Natürlich ist in allen diesen Fällen Wasser beigemengt; man muß trocknen, wenn die Kohlensäure verflüssigt werden soll.

Bei diesem Betriebe ist das bei Schwefeldioxyd über die zu benutzenden Eisensorten und den Rauminhalt der Behälter Gesagte ganz besonders zu berücksichtigen, weil die Zahlen des Drucks und der Flüssigkeitsausdehnung bei der Kohlensäure sehr groß sind.

Bei 30 ° C ist der Druck = 73 Atmosphären
„ 45 ° C „ „ „ = 98 „

1 Kilogramm flüssiger Kohlensäure entspricht bei — 10 ° C = 1,005 Liter
1 „ „ „ „ + 40 ° C = 1,336 „

Die Ausdehnung beträgt also ein Dritteil, so daß für jedes Kilogramm Kohlensäure ein Fassungsraum von 1,34 Liter vorhanden sein muß.

Die aus Schweißeisen, Flußeisen oder Flußstahl hergestellten Flaschen werden auf 190 Atmosphären geprüft, indem man sie völlig mit Wasser füllt und mit der hydraulischen Presse verbindet.

Das Ventil besteht aus anderem Stoffe, in der Regel aus Bronze, wird in die Flasche eingeschraubt und hat innerlich eine Verpackung, bestehend aus Asbest mit Wachs usw. Die Dichtigkeit des Ventils wird bei der Füllung geprüft, indem man Seifenlauge mit einem Pinsel aufträgt. Zeigen sich Blasen, so wird mittelst des Schraubenschlüssels stärker angezogen. Natürlich kann nun Undichtigkeit des Ventils auch später eintreten; die Folge ist dann allmähliches Entweichen von Gas, welches immer so zu erkennen ist, wenn man Seifenlauge aufträgt.

Die Größe des Absatzes von flüssiger Kohlensäure ergibt sich aus folgenden Zahlen. Im Jahre 1900 wurden in Deutschland 16 Millionen Kilogramm verbraucht, davon in Berlin allein 1 800 000 Kilogramm, jetzt noch mehr, so daß hier fast ein Kilogramm auf den Kopf der Bevölkerung zu rechnen ist. Da für diesen Verbrauch etwa 700 000

Flaschen verschiedener Größe im Gebrauch sind, so ist es nicht wunderbar, daß Unfälle vorkommen; sie sind aber selten und führen sich meistens darauf zurück, daß die Behälter trotz der erwähnten Vorschrift überladen werden. Wenn das Material der Vorschrift entspricht, so zerreißt der Behälter und wird natürlich durch den Stoß der Gase fortgeschleudert. Er zerspringt jedoch nicht in kleine Stücke, was bei gußeisernen oder überhaupt aus sprödem Material hergestellten Behältern der Fall sein würde und viel größeres Unheil herbeiführen müßte. Beide Teile der Vorschrift sind also von gleicher Wichtigkeit.

Diese Betrachtungen gingen von dem Calciumkarbonat aus und geben das Muster ab für die ähnlichen Karbonate, aus denen dem Kalk entsprechende Oxyde zu erhalten sind.

Außer dem Magnesit sind also zu erwähnen: Barium- und Strontiumkarbonate, nämlich:

Bariumkarbonat, Witherit, $BaCO_3$ und
Strontiumkarbonat, Strontianit, $SrCO_3$.

Diese haben ein weniger verbreitetes Vorkommen, dienen aber immerhin in entsprechender Weise zur Gewinnung von Bariumoxyd, BaO, auch Ätzbaryt oder kurz Baryt genannt, und Strontiumoxyd, SrO, Strontian.

Die Verwendung derselben ist, entsprechend der größeren Seltenheit von Barium- und Strontiumkarbonat, eine viel geringere; die Spaltung entspricht derjenigen des Calciumkarbonats. Als Bariumverbindungen kommen wesentlich mineralische Farbstoffe (Bariumsulfat usw.) in Betracht. Dann der Baryt in der erwähnten Weise für Sauerstoff. Der Strontian hat nur eine im besonderen Zusammenhange zu erörternde Verwendung, diejenige für Strontiumsaccharat in der Zuckerindustrie.

Dagegen ist unter den Calciumsalzen noch eins von besonderem Interesse: das bereits genannte Calciumsulfat. Das wasserfreie Salz, $CaSO_4$, heißt Anhydrit und bildet, wie erwähnt, einen Bestandteil von Salzlagern, z. B. desjenigen von Staßfurt. Es ist chemisch sehr passiv und hat deshalb keine Bedeutung im Vergleich mit dem

Gips, $CaSO_4 + 2 H_2O$.

Wesentliche Eigenschaften. Der Gips kristallisiert monoklinometrisch und bildet bisweilen große ausgebildete Kristalle, unter denen besonders die Zwillingsformen charakteristisch sind (Schwalbenschwänze). Je nach der Anordnung kleiner Kristalle wird das Aussehen sehr verschieden und die Benutzung ebenso. Man hat nicht nur blätterigen

und faserigen Gips, sondern auch körnigen, dessen reinste Art der Alabaster ist, und erdigen.

Der Gips braucht über 400 Teile Wasser zur Lösung, z. B. lösen 100 Teile Wasser bei 14° C nur 0,224 Teile.

Die Löslichkeit wird aber bedeutend größer, wenn Ammoniaksalze zugegen sind, ebenso wie anderseits Gips die Ammoniaksalze bindet, auch mit Alkalisulfaten Doppelsalze bildet, z. B. schwerlösliches $CaSO_4$ K_2SO_4, H_2O.

Wichtig ist das Verhalten des Gipses beim Erhitzen. Bald über 100° beginnt das Kristallwasser zu entweichen; dies läßt sich zwischen 110 und 120° zum Abschlusse bringen. In dieser Weise vorsichtig entwässerter Gips hat die Eigenschaft, das Wasser schnell wieder zu binden und damit zu erstarren, ohne das Volumen zu ändern. Er schmiegt sich also im Erstarren jeder beliebigen Form an und eignet sich zum Abformen in ganz besonderer Weise, ohne auffallende Erhitzung oder Ausdehnung, die sich beim Kalk bemerklich machten. Ein bei 200° entwässerter Gips tut dies schon langsamer, jedenfalls erst nach längerer Zeit; bei höherer Temperatur, etwa bei Rotglut entwässerter, ebenso natürlicher Anhydrit zeigt überhaupt kein derartiges Verhalten, er nimmt das Wasser erst nach vielen Wochen auf, man nennt ihn deshalb auch wohl totgebrannt.

Im übrigen ist Gips gegen Atmosphärilien beständig wie Anhydrit.

V o r k o m m e n. Gips gehört zu den verbreitetsten Mineralien und bildet, teils für sich, teils mit Anhydrit, Lager und Stöcke, zuweilen sogar ganze Gebirgsmassen.

Der körnige »Alabaster« kommt besonders in Italien vor, bei Volterra, der andere bei uns am Harz und in Thüringen. Auch in Österreich, Frankreich und England sind reiche Gipslager.

V e r a r b e i t u n g d u r c h B r e n n e n. Die Verschiedenheit des natürlichen Vorkommens wird durch das Entwässern bei niederer Temperatur nur zum Teil aufgehoben. Die Härte des gebrannten und wieder mit Wasser verbundenen Gipses steht in geradem Verhältnis zu der Härte des natürlichen Vorkommens.

Man sucht also erstens je nach den Verwendungszwecken weichen oder harten Gips aus und brennt zweitens bei möglichst niederer Temperatur, wobei festzuhalten ist, daß 110—120° für jeden Gips genügen. Die Flamme darf weder als Stichflamme unregelmäßig wirken, noch reduzierend, weil in letzterem Falle Schwefelcalcium entsteht:

$$\underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2\,C} = \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\,CO_2}$$



Vielmehr läßt man die Feuergase in kleinen Kanälen, vielfach verteilt, in die aufgeschichteten Gipsmassen einströmen, hält die Temperatur niedrig und sorgt für den Abzug des Wassers durch oben angebrachte Öffnungen. Die Kanäle bildet man durch die Schichtung. Der Ofen gewinnt das Ansehen wie der in Fig. 48 gezeichnete; die ganze Arbeit ist eine kleine und Sorgfalt erfordernde.

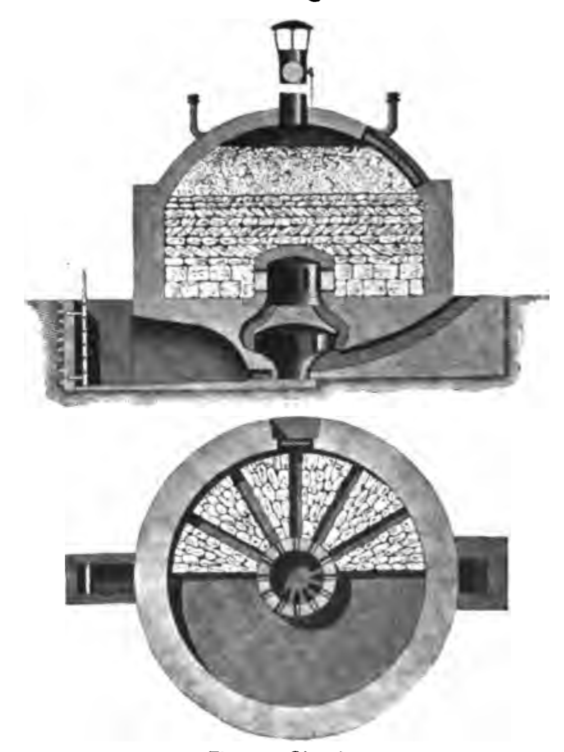


Fig. 48. Gipsofen.

Nach Heizung von etwa zwölf Stunden unterbricht man die Feuerung, schließt alle Offnungen und läßt zwölf Stunden erkalten, ehe man den gebrannten Gips herausnimmt. Dann wird gepulvert oder gemahlen und so verpackt, daß Feuchtigkeit tunlichst abgehalten ist.

Die Anwendungen des Gipses sind wesentlich dreierlei Art.

1. Der natürliche Gips findet nicht nur, sofern sich die Stücke dazu eignen, Anwendung zu Kunstarbeiten, z. B. zu Alabastervasen in Italien, zu kleinen Schmucksachen hier, sondern ist

2. ein ausgezeichnetes Düngemittel, weil er die leicht löslichen Ammoniaksalze und Kalisalze, welche sonst durch den Regen fortgewaschen werden, bindet, so daß sie der Vegetation zugute kommen.

Dies hat schon Franklin im 18. Jahrhundert ad oculos demonstriert, indem er auf einem mit Klee besäten Felde Gips in Form der Worte: »This has been plastered« ausstreuen ließ. Als der Klee aufging, war er an den bestreuten Stellen um so viel stärker, daß man die Schrift deutlich las;

3. dient der richtig entwässerte Gips zu allen Arten von Abformungen, sogenannten Abgüssen.

Wir bekommen also das erste plastische Material zur Hand und sehen dessen im Vergleich mit dem Ton beschränkte, aber als solche unersetzliche Benutzung.

Bei der Anwendung des Gipses zur Herstellung von Abdrücken kommt in Betracht, daß beim Brennen zwar nur 20 % abgegeben wurden, nachher aber viel mehr Wasser aufgenommen wird (200 bis 250 %), weil durch die entstehenden Gipskristalle das übrige Wasser mechanisch mit eingeschlossen wird.

Noch ein Gemenge von 100 Teilen gut gebrannten Gipses und 250 Teilen Wasser erstarrt sehr schnell — in wenigen Minuten — und nimmt dabei vollkommen die Gestalt der Unterlage an, wenn nichts Fremdes dazwischen tritt. Besonders zu achten ist dabei auf Ausschließung der Luft, weil jede Luftblase den Abdruck unansehnlich macht. Bei flachen Gegenständen kann man die Luft durch Aufblasen auf den Gipsbrei entfernen. Dazu wird zuerst eine ganz dünne Schicht auf die eingeölte Form aufgetragen und dann mit weiteren Schichten in derselben Weise fortgefahren. Das Erhärten erfolgt unter schwacher Eigenerwärmung der Masse. Sobald dann wieder Abkühlung eingetreten ist, kann man den Abguß aus der Form lösen, wenn sie vorher mit Firnis getränkt ist oder aus einem Material besteht, welches wasserundurchlässig ist. Die Form kann im übrigen aus Gips selbst oder aus Metall, Schwefel, Leim usw. hergestellt werden.

Da man nun von einer einzigen, gut gearbeiteten Form eine sehr große Anzahl von Abdrücken macht, so kann man zunächst auf die genaue Ausarbeitung der Form, welche irgendwelchen, auch sonst unzugänglichen Originalen nachzuformen ist, alle erdenkliche Sorgfalt und Kosten verwenden, um dann vollkommen getreue Nachbildungen in beliebiger Menge zu machen.

Schon die flachen Abdrücke spielen eine große Rolle im Kunsthandwerk und in der Kunst.

Bei Gipsabgüssen für dekorative Zwecke und bei solchen von Statuen nehmen die »Formen« bald so verwickelte Gestalt an, daß das Hilfsmittel des Blasens gegen Lufteinschlüsse nicht mehr wirkt. Die Formen bestehen aus lauter einzelnen Stücken, die zusammengesetzt

und nachher auseinandergenommen werden; sie umschließen Hohlräume unzugängiger Art.

Der ziemlich dünne Gipsbrei muß in die Form gegossen werden; dann wird durch Bewegen derselben möglichst vermieden, daß Luft eingeschlossen wird. Die schon während des Eintragens der Masse in die Form eintretende Bindung des Wassers, d. h. die beginnende Erstarrung, genügt, um den Gipsbrei haften zu machen.

Nachdem der Abguß erkaltet ist und in sich den nötigen Halt gewonnen hat, ist es Zeit, daß die Form auseinandergenommen wird. Dann ist der Abguß sorgfältig nachzuarbeiten, weil überall da, wo die Stücke der Form aneinanderstoßen, erhöhte Linien entstanden sind.

Infolgedessen werden die Gipsabgüsse durch die verwendete Arbeit um so kostspieliger, je größer und je feiner ausgeformt das Original ist. Denn erstens handelt es sich um Herstellung der Form, die kunstreich zusammenzusetzen ist, so daß man sie nach dem Guß auseinandernehmen kann, und zweitens um die Nacharbeit an dem Abguß.

Anderseits ist mit der Anwendung eines dünnen, wässerigen Gipsbreies verbunden, daß der Abguß sehr porös wird, und das hat die üble Folge, daß Staub und Unreinigkeit angenommen wird.

Versucht man zu waschen, so wird der Staub geradezu hineingewaschen. Dies tritt bei jeder Gipsmasse ein; so auch bei dem mit Aufblasen gefertigten Abguß. Besonders auffallend ist es bei größeren und schwierig herzustellenden Abgüssen.

Deshalb macht man die wertvolleren Abgüsse in den Museen durch ein besonderes Verfahren abwaschbar, und zwar dadurch, daß man die der Natur der Sache nach sehr poröse Oberfläche in eine dichte, welche den Staub nicht aufnimmt, verwandelt.

Dabei darf man aber nicht durch Anstreichen der Feinheit der Form schaden; deshalb hat die Sache ihre Schwierigkeit.

Zuerst glaubte man durch passende Anwendung von Bariumhydrat das Bestmögliche zu tun, weil bei gelinder Wärme eine Umsetzung mit dem Gips erfolgt und dann ein zweites, unlösliches Salz auf der Oberfläche gebildet wird, welches die Poren der Masse verstopft, gemäß folgenden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} + \underset{\text{Bariumhydroxyd}}{Ba(OH)_2} = \underset{\substack{\text{Bariumsulfat} \\ \text{(unlöslich)}}}{BaSO_4} + \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca(OH)_2}$$

Aus dem letzteren entsteht durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft unlösliches Calciumkarbonat:

$$\text{II.} \quad \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\substack{\text{Calciumkarbonat} \\ \text{(unlöslich)}}}{CaCO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Nachher hat man also gerade die doppelte Menge unlöslicher Salze, wie vorher, auf der Oberfläche. Dadurch sind die Poren ausgefüllt. Man kann das etwa überschüssig Anhaftende durch Abreiben mit Tüchern oder mit Pinseln leicht entfernen und erhält dann eine glatte, dichte Oberfläche, weil die Addition gleichmäßig war. Dadurch ist der Feinheit der Form in keiner Weise geschadet. Der Erfolg ist also, daß man eine dichte Oberfläche hat, die in der gewöhnlichen Weise abzuwaschen und zu reinigen ist.

Im Prinzip ist dadurch die Aufgabe gelöst. In der Praxis ist die Sache aber auf eine lebensgroße Statue, auf ein Pferd oder eine große Komposition von Figuren kaum anwendbar, weil das Reagens, der Baryt, in der Kälte zu wenig löslich ist, man also heiße Bäder herstellen muß, und diese wiederum mit Begierde Kohlensäure anziehen, bevor die Umsetzung fertig geworden ist, so daß Karbonat ausfällt.

Deshalb mußte eine andere Methode der Anwendung geeigneter Lösungen gefunden werden. Dies ist durch F. v. Dechend geschehen, welcher einen Verstäubungsapparat (vgl. D. R. P. 31 032) zunächst für diesen Zweck einführte. Dieser Apparat, mit dessen Hilfe nun wirksame Lösungen in feiner Verteilung auf die Gipsabgüsse gespritzt werden, hat auch in anderem Zusammenhange, für die Anwendung von Farben usw., Bedeutung erlangt.

Die Lösungen, welche geeignet sind, mit Gips Umsetzungen, deren Folge die Bildung doppelter Mengen unlöslicher Salze ist, zuwege zu bringen, enthalten nun verschiedene Salze. Z. B. wird angewendet Kaliumborat in wässeriger und darauf folgend Kaliumstearat in alkoholischer Lösung, die erstere wesentlich zur Härtung der Abgüsse, damit sie dem mechanischen Angriff von Bürsten usw. besser widerstehen.

Der Umsatz zwischen Gips und Kaliumborat vollzieht sich z. B. nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumborat (einfachste Formel)}}{2\,KBO_2} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} = \underset{\text{Calciumborat (unlöslich)}}{Ca(BO_2)_2} + \underset{\text{Kaliumsulfat,}}{K_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kaliumcalciumsulfat (schwerlöslich).}}{CaSO_4, K_2SO_4, H_2O}$$

Die Summe dieser Salze macht viel mehr aus, als Calciumsulfat allein. Die Oberfläche der Abgüsse wird bei richtiger Beschaffenheit und Bemessung der Chemikalien ganz dicht, ohne Unebenheit.

Die Anwendung der Salzlösungen gestattet eine beliebige Wiederholung des Aufspritzens und richtigen Abschluß der Arbeit, wie er nun in den Museen allgemein erzielt wird.

Die Abgüsse von Kunstwerken sind aber nicht die einzigen aus

Gips geformten Gegenstände. Auch das Kunstgewerbe fertigt zahllose Stücke aus dem gleichen Material. Diese sind meist bemalt oder vergoldet und dadurch mit dichter Oberfläche versehen. Beispiele sind Stuckarbeiten, entsprechend den aus Kreide gefertigten.

Wesentlich anders steht es mit den Sulfaten des Bariums und Strontiums. Vergleicht man zunächst das Bariumsulfat, so ist auch dessen Benutzung nicht gering; sowohl der natürliche »Schwerspat«, als auch durch Fällung hergestelltes »blanc fixe« wird in großem Umfange als Farbe und als Beschwerungsstoff verwendet.

Dagegen ist die Benutzung von Strontiumsulfat, Cölestin, nur für die Bereitung von Strontiumoxyd zu nennen und im ganzen gering. Die Art der Wasseraufnahme bleibt etwas dem Gips Eigentümliches, ebenso die Eigenschaft, Ammoniak zu binden.

Es folgen nunmehr die Verbindungen dreiwertiger oder vorwiegend dreiwertiger Elemente.

Stickstoff und Stickstoffverbindungen, Ammoniak, Salpetersäure.

Unter den Elementen, welche vorzugsweise dreiwertig sind, hat der Stickstoff eine sehr große technische Bedeutung, aber nicht als Element, sondern in Form von Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff, namentlich als Ammoniak und Salpetersäure.

Zu den Eigentümlichkeiten des Stickstoffs gehört, daß er ungern Verbindungen eingeht. Im freien Zustande macht er nicht weniger als vier Fünftel der Atmosphäre aus.

Wenn man die Menge der Stickstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in der festen und flüssigen Erdrinde berechnet, so kommt man vielleicht auf ein Millionstel. Diese Rechnung ist verwickelt, weil die bezeichneten Verbindungen ganz vereinzelt, an zum Teil weit entlegenen, gleich noch etwas näher zu bezeichnenden Stellen sich finden. Man hat aber mit gutem Grunde solche Berechnung angestellt, weil der Hauptverbrauch dieser Stickstoffverbindungen, welche einerseits zur Ernährung der Pflanzen, also in der Landwirtschaft erforderlich sind, anderseits für Schießmittel und Sprengstoffe benutzt werden, beständig zunimmt, abgesehen davon, daß andere Verwendungen hinzutreten.

Alles drängt also darauf hin, neue Quellen zu eröffnen, und insbesondere darauf, Ammoniak und Salpetersäure in lohnender Weise aus dem Stickstoff der Luft herzustellen. Im Prinzip sind diese Auf-

gaben wohl gelöst; aber die richtige Ausführung macht noch große Schwierigkeit. Sie verspricht zugleich den größten Lohn.

Was letzteres betrifft, so ist anzunehmen, daß wir in Deutschland jährlich für mehr als 100 Millionen Mark Stickstoffverbindungen, namentlich Salpeter, vom Auslande kaufen. Dementsprechend ist der Weltbedarf. Das Wesen der bezeichneten Aufgaben ist daher im folgenden näher zu beleuchten.

Wir beginnen mit dem

Ammoniak, NH_3.

I. Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas, welches den bekannten stechenden Geruch und alkalischen Geschmack hat. Das Gas wird schon durch Druck von 7,1 Atmosphären bei 15° zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche unter Kälteerzeugung bei —33,7° siedet.

Da die Verdichtung viel leichter zu bewirken ist wie diejenige der Kohlensäure, und da man die Verdunstung leicht regeln kann, so gründen sich darauf allgemein benutzte Eismaschinen. Ammoniak wird also auch in großem Maßstabe zur Kälteerzeugung benutzt.

Die Löslichkeit des Ammoniaks im Wasser ist, namentlich in der Kälte, größer wie diejenige des Chlorwasserstoffs:

1 Volumen Wasser löst bei 0°: 1050 Volumina Ammoniakgas,
1 « « « « 15°: 727 « «

Während aber Chlorwasserstoff usw. das spezifische Gewicht mehr und mehr erhöhen, wird das Wasser durch Aufnahme von Ammoniak eichter, wie folgende Zahlen erläutern:

spezifisches Gewicht	Prozente Ammoniak in wässeriger Lösung
1	0
0,958	10
0,898	30
0,884 (Minimum)	36

Die Sache erklärt sich in der Weise, daß die Lösung durch Aufnahme des Gases ausgedehnt wird. Das Maximum dieser Ausdehnung ist also vorhanden, wenn 36 Teile Ammoniak in 100 Teilen Wasser gelöst sind: man beobachtet das Minimum des spezifischen Gewichts.

Da alle starken Lösungen, z. B. schon 30 %ige, Ammoniak abdunsten, begnügt man sich im allgemeinen Verkehr mit schwächeren, etwa 10 %igen. Die gewöhnlich benutzten Lösungen von Ammoniak sind schwach und auf ihren Gehalt zu prüfen, aber nicht nach dem spezifischen Gewicht.

Ammoniak wirkt lösend auf viele Metalle, zuweilen als solches, meistens nur unter Mitwirkung von Sauerstoff. Zink und ähnliche

Metalle lösen sich in Ammoniakflüssigkeit unter Entwicklung von Wasserstoff; Kupfer dagegen bleibt unverändert, solange kein Sauerstoff zutritt, während die Lösung an der Luft bald blau wird.

An der Luft entstehen Verbindungen von Metallhydroxyden mit Ammoniak; diese Lösungsfähigkeit des Ammoniaks findet Anwendung in der Metallindustrie sowie beim Putzen von Metallgegenständen.

Die Salze des Ammoniaks enthalten die Gruppe NH_4 Ammonium, in derselben Verbindung wie die Metallsalze ein einwertiges Metall. Sie sind also denjenigen des Kaliums und Natriums äußerlich sehr ähnlich. Sie kristallisieren in denselben Formen: sie sind isomorph. Also hat das salzsaure Salz des Ammoniaks, Chlorammonium oder Salmiak $(NH_4)Cl$, die Kristallform der Würfel wie Chlornatrium. Unterschiede liegen darin, daß die Ammoniaksalze flüchtig sind — z. B. sublimiert Salmiak leicht — und bei verhältnismäßig niederer Temperatur zersetzt werden, während Chlornatrium erst bei Rotglut sich verflüchtigt. Außerdem haben sie einen scharf salzigen Geschmack.

Die Salze lösen sich mit auffallender Temperaturerniedrigung im Wasser. 30 Teile Salmiak mit 100 Teilen Wasser von 13,3° gemischt, lösen sich sofort, indem die Temperatur auf —5,1° fällt. Von 0° ausgehend, kommt man auf —10°. Bei Ammoniumsulfat ist der Unterschied nicht so groß, aber merklich.

Das letztere, im rhombischen System kristallisierende Salz ist verhältnismäßig schwer löslich, schmilzt erst bei 140° und zersetzt sich bei 280°. Schwefelsäure eignet sich daher am besten dazu, Ammoniak in Rohsalz überzuführen.

Außer Chlorammonium und Ammoniumsulfat sind Karbonat und Sulfid als diejenigen Salze, die bei der Darstellung von Ammoniak in Betracht kommen, zu nennen.

Neben den eigentlichen Salzen bildet Ammoniak Verbindungen mit Chloriden und anderen neutralen Salzen, z. B. mit Gips. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als das flüchtige Ammoniak dadurch in der Ackerkrume festgehalten und benutzbar wird.

II. Vorkommen. Ammoniak kommt in der Luft vor; dies ist von großer Bedeutung. Alle die stickstoffhaltigen Wesen, die als Pflanzen und Tiere die Erde bevölkern, geben, wenn sie absterben und den Prozessen der Fäulnis oder Verwesung anheimfallen, Stickstoff in Form von Ammoniak und Ammoniakverbindungen ab. Man sollte daher meinen, der Gehalt der Luft an Ammoniak müßte erheblich sein und wechseln.

Zwei Umstände verhindern dies. Erstens wird Ammoniak oxydiert, z. B. bei Gewittern bemerklich, so daß HNO_2, salpetrige Säure, ent-

steht, und sonst langsam, wie noch zu erörtern sein wird. Zweitens wird Ammoniak durch andere Säuren und Salze gebunden, also der Luft entzogen und dem Pflanzenleben wieder dienstbar gemacht. Infolgedessen ist der Gehalt der Luft an Ammoniak sehr gering und gleich. Auch die Salze spielen im allgemeinen eine vorübergehende, darum nicht weniger wichtige Rolle in dem allgemeinen Lebensprozesse, wie bei der Verwesung und Fäulnis.

Trotzdem sind diese festen und beständigeren Formen in größeren Ablagerungen erhalten geblieben. Als solche sind zu nennen:

1. Ammoniumkarbonat, kohlensaures Ammoniak, findet sich bei den Guanolagern von Peru, Chile usw.;
2. Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammoniak, tritt in Italien im Zusammenhange mit unterirdischer Tätigkeit auf, und zwar
   a) in Toskana mit warmen Quellen (suffioni), welche gleichzeitig Borsäure führen; in 24 Stunden werden etwa 1500 kg Ammoniumsulfat erhalten;
   b) am Vesuv und Ätna in unregelmäßiger Weise, bei gesteigerter Tätigkeit.

Dem allgemeinen, großen Bedarf können diese Vorkommen nicht genügen; sie haben nur örtliche Bedeutung, keinen Einfluß auf die Darstellung.

III. Darstellung. Die Bildung von Ammoniak kann sowohl auf synthetischem Wege aus dem Stickstoff der Luft, als durch Zersetzung höher zusammengesetzter Verbindungen erfolgen.

Ammoniak entsteht unmittelbar aus Stickstoff und Wasserstoff, wenn platinierte Platinelektroden von den räumlich getrennten Gasen umgeben und durch eine geeignete Flüssigkeit (Ammoniak + Ammoniumnitrat) als Elektrolyt leitend verbunden sind.

Eine andere als Synthese aufzufassende Bildung tritt ein, wenn alkalische Stoffe mit Kohle an der Luft stark erhitzt werden und nachher Wasser zutritt.

Wenn Soda hergestellt wird, indem man Natriumsulfat mit Kalkstein und Kohle an der Luft erhitzt, so bilden sich Cyanverbindungen aus der Kohle und dem Stickstoff der Luft. Dasselbe gilt für fertiges Natron, für Kali und Baryt, so daß man die Gleichung aufstellen kann:

$$\underset{\text{Stickstoff der Luft}}{N_2} + \underset{\text{Kohle}}{3\,C} + \underset{\text{Baryt}}{BaO} = \underset{\text{Cyanbarium}}{Ba(CN)_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Diese Cyanverbindungen liefern Ammoniak, wenn man sie in alkalischer Lösung oxydiert, wie es bei der Darstellung des Ätznatrons bzw. des Ätzkalis vorkommt:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + \underset{\text{Ätzkali}}{KHO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Pottasche.}}{K_2CO_3}$$

Also wenn Alkalien oder alkalische Erden mit Kohlenstoff erhitzt werden und Stickstoff in Form von Luft zutritt, so bilden sich Cyanverbindungen, welche bei geeigneter Behandlung Ammoniak liefern.

Auch die Karbide, z. B. Calciumkarbid, können Stickstoff, wenn er rein ist, bei mäßiger Erhitzung in Verbindungen überführen.

Es tritt also einerseits die Aufgabe hinzu, Stickstoff für solche Zwecke von dem Sauerstoff der Luft zu befreien — was durch Kupfer bewirkt wird, aber natürlich Kosten verursacht —, anderseits ist das entstehende Produkt beachtenswert.

Dieses, der sogenannte Kalkstickstoff ist stark mit Stickstoff beladen. Es hat sich gezeigt, daß die hauptsächlich entstehende Verbindung nicht Cyan, sondern Cyanamid ist. Dies bedeutet, daß verhältnismäßig viel Stickstoff gebunden wird, nach der Gleichung, die für Rot- und Weißglut gilt:

$$\underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} = \underset{\text{Cyanamidcalcium}}{CN \cdot NCa} + \underset{\text{Kohlenstoff.}}{C}$$

Etwas Ähnliches entsteht auch, wenn man Kalk und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, während Stickstoff zutritt, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} = \underset{\text{Cyanamidcalcium}}{CN \cdot NCa} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Daraus kann man Dicyandiamid und Cyannatrium machen, auch Ammoniak als Sulfat darstellen, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Cyanamidcalcium}}{CN \cdot NCa} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2\,NH_3}$$

Im freien Zustande ferner ist:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{CN \cdot NH_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ammonkarbonat.}}{(NH_4)_2CO_3}$$

Da die Bildung von Ammoniak aus Kalkstickstoff auch durch Bakterien erfolgt, scheint der letztere geeignet zu sein, zur Pflanzenernährung, d. h. als Düngemittel benutzt zu werden.

Dadurch sind Ammoniaksynthesen bezeichnet.

Die zweite Quelle für Ammoniak liegt in den Nebenprodukten anderer Betriebe. Solches Ammoniak entsteht nicht durch Synthese, sondern durch Spaltung von weniger einfachen Stickstoffverbindungen. Also ist es wesentlich, diese Betriebe zu kennen. Der erste und größte betrifft die

Steinkohlen,

und zwar die mit Zersetzung bzw. trockener Destillation verbundene Benutzung derselben. Die Steinkohlen enthalten 1—2 % Stickstoff, der

aus den Pflanzen früherer Epochen stammt. Da jährlich in Europa über 400 Millionen Tonnen Steinkohlen verbraucht werden, so kommen 4—8 Millionen Tonnen Stickstoff in dieser Form zur Benutzung.

Wenn diese Menge von Stickstoff vollständig in Ammoniak überginge, so hätte man genug.

Die Sache erfährt aber bedeutende Einschränkung, weil beim Erhitzen der Steinkohlen nur etwa ein Viertel von den darin enthaltenen 1—2 % Stickstoff in Ammoniak übergeht, und noch viel mehr, weil bei der üblichen Art der Benutzung von Steinkohlen flüchtige Verbindungen, wie diejenigen des Ammoniaks, zum großen Teil verloren gehen.

Was den ersten Punkt betrifft, so kennt man die stickstoffhaltigen Verbindungen, welche in den Steinkohlen selbst vorkommen, nicht; man weiß nur, daß bei der trockenen Destillation stickstoffhaltige Verbindungen entstehen, und zwar erstens Ammoniak, dessen Wasserstoff aus der Steinkohle selbst oder aus Wasser stammt, zweitens organische Basen (Anilin, Chinolin usw.) und drittens Cyan.

Solche trockene Destillation findet nun immer statt, wenn die Steinkohlen erhitzt werden, also in jeder Steinkohlenfeuerung. Die flüchtigen Stickstoffverbindungen befinden sich in dem Gasstrome, welcher die Flamme bildet, indem Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe brennen; sie gehen mit dem Strome der Verbrennungsprodukte weiter zum Schornstein und in die Luft, wenn keine besonderen Vorrichtungen zur Verdichtung eingeschaltet sind.

Danach beantwortet sich die Frage, welchen Anteil des aus Steinkohlen bei ihrer Benutzung entstehenden Gesamtquantums Ammoniak man gegenwärtig gewinnt, und wieviel davon verloren geht, etwa so:

1. gewonnen wird dasjenige Ammoniak, welches bei der Verarbeitung der Steinkohlen auf Leuchtgas in den Gasanstalten entsteht; denn das Gas muß von Stickstoffverbindungen befreit werden, weil sonst bei der Verbrennung salpetrige Säure entsteht, welche belästigt;
2. verloren geht das Ammoniak, welches in gewöhnlichen Feuerungen entsteht und mit dem Strome der Heizgase dem Schornstein bzw. der Atmosphäre übergeben wird.

Außerdem werden nun die Steinkohlen verwendet, um Koks zu machen; dabei hat man früher die Gase benutzt, um die Öfen zu heizen, während man jetzt mehr und mehr darauf übergeht, Ammoniak und Bestandteile des Teers zu verdichten, wie es in den Gasanstalten geschieht.

So hat man folgende Rechnung: da der Stickstoff von etwa 400 Millionen Tonnen Steinkohlen in Europa jährlich bei dem Gebrauche, wenn auch nicht vollständig, so doch zum Teil in Ammoniak übergeht, so bedeutet jedes Zehntel Prozent, welches als Ammoniak verdichtet wird, etwa $^1/_2$ Millionen Tonnen Ammoniak. Die Menge des gewonnenen Ammoniaks wird um so größer, je mehr Koksanstalten dazu übergehen, Kondensationsvorrichtungen anzulegen. Sie muß aber hinter dem überhaupt erreichbaren Quantum stark zurückbleiben, solange durch die gewöhnlichen Feuerungen Ammoniak verschwendet wird, wie es eben regelmäßig geschieht.

Natürlich wird das Ammoniak aus dem Strome der Destillationsprodukte zunächst in sehr unreiner und verdünnter Form gewonnen. Es läßt sich aber infolge seiner Löslichkeit vollständig mittelst Wasser entziehen. Dies geschieht allgemein in Leuchtgasfabriken und führt zu Gas- oder Kondensationswasser; auch liefern viele Koksanlagen solchen Rohstoff für Ammoniak.

Diese »Gaswasser« sehen ziemlich verschieden aus und enthalten außer den Ammoniaksalzen andere Destillationsprodukte, z. B. Teer und färbende Salze.

Das Ammoniak ist an verschiedene Säuren gebunden, und zwar findet sich besonders:

	$NH_4(CO_3)H$	Ammoniumkarbonat
	$(NH_4)_2S$	Schwefelammonium
	NH_4Cl	Chlorammonium,
aber auch:		Cyanammonium und Schwefelcyanammonium,

daneben wenig freies Ammoniak. Im ganzen ist der Gehalt sehr gering. Er hängt von dem Vorgange bei der Erhitzung der Kohlen, besonders von der Höhe der Temperatur ab, weil bei niederer Vergasungstemperatur mehr Anilin usw., bei höherer Temperatur und längerer Dauer mehr Ammoniak auftritt.

Man muß den Ammoniakgehalt also annähernd bestimmen, weil davon der Wert des Gaswassers abhängt, und zwar geschieht dies, da es sich weniger um freies Ammoniak als um Salze handelt, mittelst des Aräometers.

Natürlich bekommt man nur ungefähre Angaben, z. B. entsprechen:

2° Bé	(1,02 spez. Gew.)	1,16—1,77 %	Ammoniaksalzen
6° Bé	(1,04 „ „)	3,00—3,40 %	„

Man findet nicht selten einen wenig über 1 % betragenden, also so geringen Gehalt, daß ein weiter Transport der dünnen Lösung nicht lohnend ist. Dann wird sie konzentriert, was natürlich in der Weise

geschehen muß, daß man alles mit Wasserdämpfen Flüchtige durch Erhitzen übertreibt und in Vorlagen wieder verdichtet, während bei einfachem Abdampfen das Beste verloren gehen würde. Auch die richtige Verarbeitung der rohen oder konzentrierten Gaswasser geschieht durch Destillation, und zwar kann man leicht mit einfachen Apparaten rohes Ammoniumsulfat, welches weiter zu verarbeiten ist, oder mit feineren Apparaten gleich 10prozentiges, kurz brauchbares Ammoniak herstellen.

Beim Betriebe ist die Menge des Kalks, welchen man dem Gaswasser zum Zweck der Zerlegung der Ammoniaksalze in der Wärme zusetzt, verschieden. Man braucht den Kalk notwendig, um Salmiak zu zerlegen; denn dieser ist nicht genügend mit Wasserdämpfen flüchtig. Dagegen gehen Ammoniumkarbonat und Sulfid bei der Temperatur des siedenden Wassers mit über, so daß man diese Salze in der Vorlage zerlegen kann.

I. Die einfachen Apparate zur Destillation bestehen aus eisernen Kesseln, in welche das vorgewärmte Gaswasser eintritt, um durch weitere Erwärmung nicht nur das freie Ammoniak als solches, sondern auch sämtliches Karbonat und Sulfid mit Wasserdämpfen abzugeben. Erst dann wird Kalkmilch in den Kessel gegeben, um die übrigen Salze zu zerlegen, und nachher unterbrochen.

Sämtliche Dämpfe treten in ein mit Säure beschicktes Absorptionsgefäß, und zwar legt man verdünnte Schwefelsäure vor, weil das Ammoniumsulfat besonders schwerlöslich und gut kristallisierbar ist. Die eintretenden Dämpfe enthalten in der ersten Periode Ammoniumkarbonat und -Sulfid. Sie entwickeln also Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man führt diese Gase, die allerlei Verunreinigungen mitreißen, durch Reinigungsfilter in ein zweites, auch mit Schwefelsäure beschicktes Gefäß und schließlich in eine Feuerung zum Verbrennen des Schwefelwasserstoffs, besser in mit Eisenoxyd beschickte Kondensationsapparate.

Das Gaswasser wird in einfacher Weise durch die aus der Destillierblase entweichenden Dämpfe vorgewärmt. Die Temperatur des siedenden Wassers genügt für den ganzen Betrieb. Die Gasfilter, mit poröser Kohle oder dergleichen gefüllt, müssen häufig erneuert werden.

Das erhaltene Rohsulfat ist dann entweder als solches durch Umkristallisieren zu reinigen oder von neuem durch Kalk zu zerlegen, um reines Ammoniak zu liefern.

II. Feiner hergerichtete Apparate arbeiten kontinuierlich und entwässern das Ammoniak. Dieses kann man dann in Sulfat verwandeln, aber auch als solches benutzen. In diesen Apparaten befindet sich die

für jede feinere Destillation wesentliche »Kolonne«, d. h. ein aus vielen durchlöcherten, übereinander angeordneten Schalen bestehender Einsatz. Die Kolonne ist über der Destillierblase, im vorliegenden Falle über

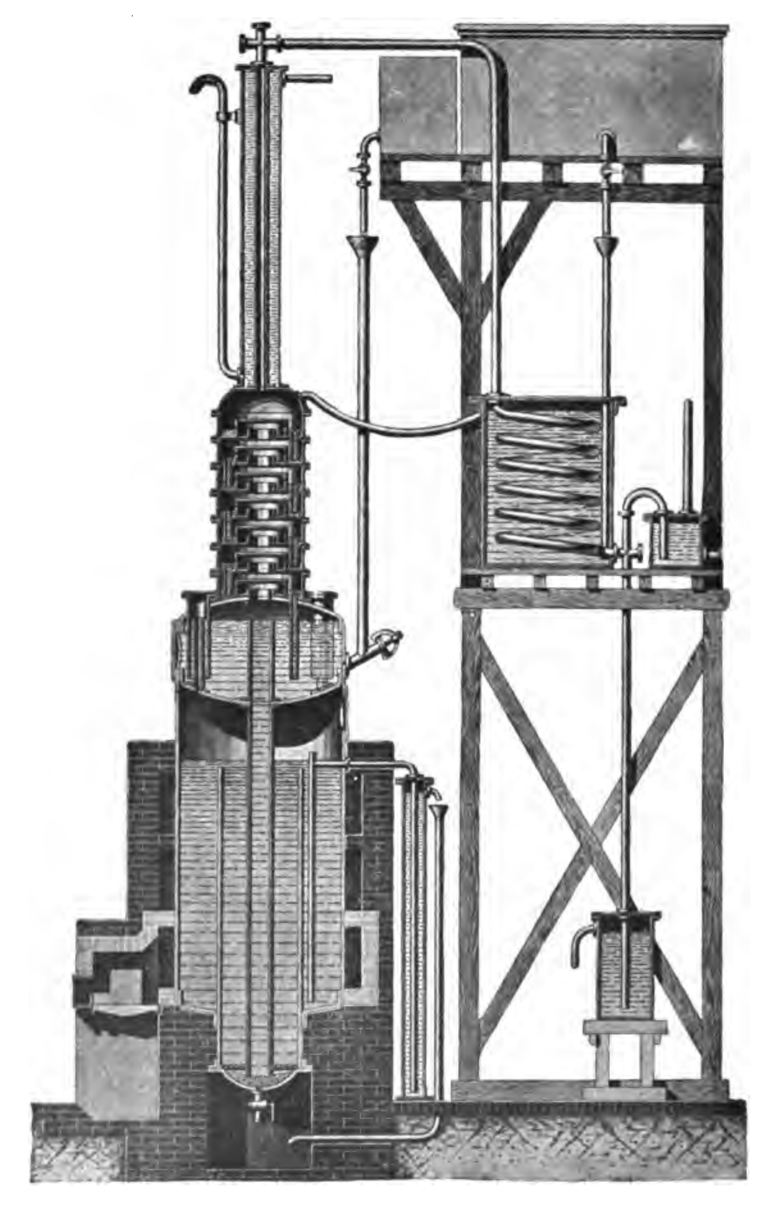


Fig. 49. Ammoniakdestillation.

dem das Gaswasser enthaltenden Gefäß angebracht. Sie wird nur durch die Dämpfe von der Destillierblase aus mäßig erwärmt (vgl. Fig. 49).

Die Rolle des Schaleneinsatzes ist die folgende:

Dieser säulenförmige Einsatz verlangsamt zunächst den Durchgang der Dämpfe. Er kühlt ferner die durchgehenden Dämpfe allmählich etwas ab, weil er selbst eine nach oben hin abnehmende Temperatur hat. Die Folge davon ist, daß die ankommenden Dämpfe in der Kolonne Tropfen bilden.

Die ersten, wesentlich aus Wasser bestehenden Tropfen fallen in das Destillationsgefäß zurück, während die anderen, mehr Ammoniak enthaltenden, sich auf der ersten, durchlöcherten Schale verdichten. Dort kommen sie infolge der nachströmenden Dämpfe wieder ins Sieden mit dem gleichen Erfolge, d. h. mit Zurücktropfen von Wasser und Weitergehen eines ammoniakreicheren Destillats zu der oberen durchlöcherten Schale. Diese Wiederholung von Destillation und Aussonderung von Wasser führt schließlich zu bedeutender Anreicherung von Ammoniak in dem Destillat.

Außerdem haben diese feineren Apparate eine anders eingerichtete Zuführung des erforderlichen Kalks; er wird in einem besonderen, ebenfalls über der Blase befindlichen Gefäß mit dem Gaswasser vermischt, so daß in der Blase keine festen, beim Erhitzen anbackenden Absätze, welche den Betrieb stören, entstehen.

Die vom Ammoniak befreite Flüssigkeit wird aus dem unteren Teile des Apparats durch Heber von Zeit zu Zeit entzogen, ohne Unterbrechung des Betriebes nötig zu machen. Wenn nicht auf Sulfat, sondern auf Ammoniak selbst gearbeitet wird, geht dieses durch eine Kühlschlange ab in Sammelgefäße, während von Zeit zu Zeit neues Gaswasser zugeführt wird.

Außer diesem Hauptbetriebe bestehen nun auch andere, und zwar ist erstens die früher übliche Benutzung tierischer Stoffe, des Harns und des Knochenleims, zu erklären und zweitens zu zeigen, daß neue Quellen für Ammoniak, wo sie sich eröffnen, auch benutzt werden.

Die Verarbeitung des Harns

gründet sich darauf, daß Harnstoff leicht zerfällt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ammoniumkarbonat.}}{CO_3(NH_4)_2}$$

Dies ist die älteste Gewinnung von Ammoniak für den Gewerbebetrieb, z. B. für die Tuchbereitung, schon im Altertum. Wegen dieses Betriebes erfuhren schon die »fullones« in Rom, deren Art, Tuch zu

walken wir auf pompejanischen Vasen sehen, das Eingreifen der Behörden; sie mußten aus dem Innern der Stadt fort.

Infolge der großen Unannehmlichkeiten, die mit der Verarbeitung menschlicher oder tierischer Abgänge verbunden sind, tritt diese Art der Ammoniakgewinnung dort, wo geregelte Kanalisation oder direkte Verwendung für Düngezwecke möglich ist, zurück. Wo aber das Bedürfnis vorliegt, die sich anhäufenden Abgänge — sogenannte Abfuhr der Städte — zu verarbeiten, gewinnt man daraus Ammoniak. Am einfachsten geschieht es so, daß man die im Zerfallen befindlichen Abgänge mit Schwefelsäure versetzt, so das Ammoniak als Sulfat bindet und »Düngepulver« erzeugt. Natürlich sind erhebliche Belästigungen damit verbunden. Derartiger Betrieb kann eigentlich nur in einsamer Gegend stattfinden.

Es ist aber nicht zu verkennen, daß der Harnstoff einen ins Gewicht fallenden Rohstoff für Ammoniak ausmacht. Denn ein erwachsener Mensch produziert täglich 22—37 g Harnstoff. Das entspricht 4 bis 7,5 kg Ammoniak im Jahre.

In dieser Abscheidung stickstoffhaltiger Verbindungen liegt der Schluß des Kreislaufs, den die Stickstoffverbindungen in der Natur vollziehen. Wir führen nur deshalb so sehr viel Ammoniaksalze den Pflanzen zu, weil wir selbst und weil die Tiere diese Pflanzen als Nahrung gebrauchen. Nachher sondern wir die genossenen Stickstoffverbindungen in Form von Harnstoff ab. Also gehört es zu dem Kreislauf, daß dieser Harnstoff den Pflanzen wieder zugeführt wird.

Ähnlich steht es mit dem

Ammoniak bei Verarbeitung der Knochen.

Durch trockene Destillation von Tierstoffen aller Art, auch der Knochen und Hörner, entsteht Ammoniak. Daher stammt die Bezeichnung:

Hirschhornsalz (sal cornu cervi) für das Ammoniumkarbonat aus Hirschhorn und

Hirschhorngeist (spiritus cornu cervi) für die Lösung desselben mit freiem Ammoniak.

Die Hauptmasse der Knochen ist Calciumphosphat. Dieses Knochengerüst ist aber durchzogen von leimartigen, stickstoffhaltigen Stoffen, welche beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniak zersetzt werden.

Dieser Betrieb hat nur noch im Zusammenhange mit der Bereitung von Knochenkohle einigen Wert.

Wenn die Knochen unter Luftabschluß geglüht werden, so zersetzt

sich die auf dem Calciumphosphat befindliche organische Schicht, indem sie eine feine Kohle hinterläßt, die als »Knochenkohle« ein geschätztes Reinigungsmittel ist. Die Zersetzung führt ferner zu:

1. Tieröl, einem Gemenge von Pyridin, C_5H_5N, Picolin, C_6H_7N, Lutidin, usw.;
2. Ammoniaksalzen und freiem Ammoniak.

Die Öfen sind sehr einfach hergerichtet:

Das Tieröl verdichtet sich in gekühlten Röhren. Die Ammoniaksalze gehen weiter in Bleikammern und werden dort niedergeschlagen.

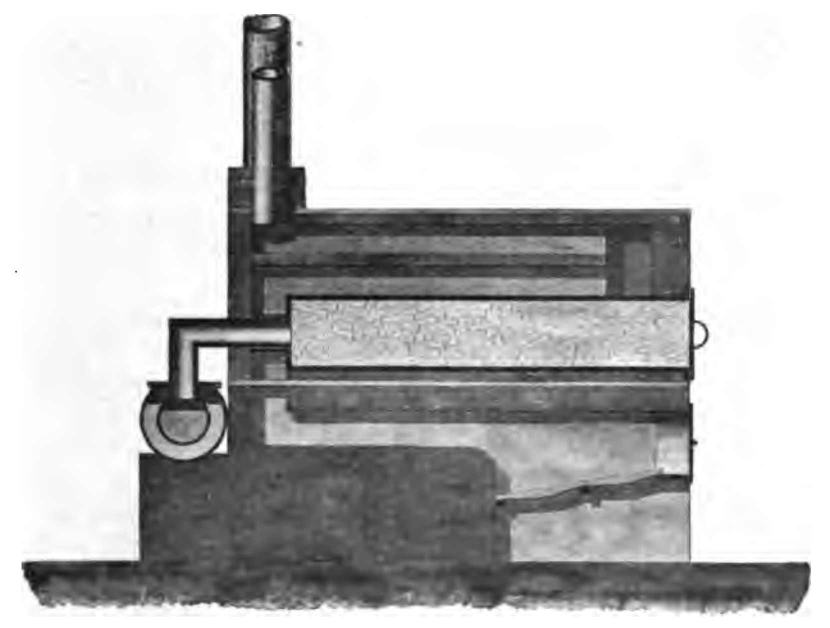


Fig. 50. Destillation von Knochen.

Zurück bleibt die Knochenkohle in den Retorten, wie auf der Figur 50 erkennbar ist.

Gewisse Mengen von Ammoniak werden auch aus dem sogenannten Seeschlick gewonnen, d. h. aus der Masse, welche, unter dem Torf liegend, allmählich zugewachsene Seen anfüllt und hauptsächlich aus den als Diatomeen oder Bacillariaceen bezeichneten Pflanzen niederer Ordnung besteht. In dieser Masse fanden Krämer und Spilker das Wachs, auf welches sie den Ursprung des Erdöls zurückführen; sie enthält außerdem in der Trockensubstanz etwa 3,8 % Stickstoff.

Man kann die trockene Masse unter Einströmen von Wasserdampf kontinuierlich destillieren und bei gut eingerichteten Öfen etwa 150 kg

Ammoniumsulfat aus jeder Tonne des Rohstoffs erhalten. Natürlich ist dies von mancherlei Bedingungen abhängig.

Ammoniaksalze entstehen ferner, wenn die Laugen von der Vergärung der Melasse, die sogenannten Schlempen, welche viel aus den Rüben stammende Stickstoffverbindungen enthalten, eingedampft und geglüht werden. Sie liefern Cyanverbindungen und Ammoniak.

Alle diese Quellen werden je nach den Umständen benutzt; sie könnten, wie insbesondere bei den Steinkohlen ausgeführt wurde, viel ausgiebiger gemacht werden, als bisher. Wenn man also sagt: wir müssen den Stickstoff der Luft heranziehen, alles andere reicht nicht mehr, so ist doch zu bemerken, daß die anderen Rohstoffe deshalb nicht vernachlässigt werden dürfen, sogar je nach den Umständen geeigneter sein können und sich als Zwischenprodukte erweisen.

Für die heutigen Verhältnisse nun ist es hauptsächlich die zuerst bezeichnete, also eine mineralische Ablagerung, welche uns das Ammoniak liefert; denn als Mineralkohlen bezeichnet man richtig die durch Minenbetrieb zu gewinnende Steinkohle, die wir benutzen.

Die erhaltenen Ammoniaksalze werden in verschiedener Weise weiter verarbeitet. Das »Rohsulfat« kann in Ammoniak übergeführt oder umkristallisiert werden. Ebenso werden Salmiakkristallisationen durch Lösen, Abdampfen und Stören der Kristallisation gemacht.

Für Salmiak sowohl, wie für Ammoniumkarbonat bietet außerdem die Sublimation den Weg zur Reinigung. Dies geschieht in eisernen Kesseln mit eisernen Deckeln, die nur in der Mitte einen Stöpsel haben, um etwaigen Gasdruck zu entlassen. Die Arbeit geht bis zu vier Wochen lang fort. Wollte man unterbrechen, so würden sich auf dem schön weißen, durchscheinenden Produkt matte Ringe bilden, welche das Ganze ungleich erscheinen lassen.

Auch beim Abkühlen nach vier Wochen, in welcher Zeit Scheiben bis zu drei Meter Durchmesser erzielt werden können, setzt sich das letzte Sublimat in matter Farbe ab. Aber dies wird einfach abgehobelt und wieder in die Kessel gegeben. Die Kesseldeckel sind mit Hebevorrichtung versehen.

Die großen, zusammenhängenden, durchscheinenden Stücke bieten als solche viel Garantie für die Reinheit.

Gewöhnlich ist es die Kristallisation, welche solche Garantie bietet. Von der Sublimation ist aber hier das Gleiche zu sagen.

Anwendungen: 1. der Salze. Während das Ammoniumchlorid und -karbonat in der Färberei und Druckerei sowie für manche kleinere

Zwecke benutzt werden, hat sich das Ammoniumsulfat in der Landwirtschaft eingebürgert.

Dies führt von neuem auf die Rolle der Stickstoffverbindungen in der Natur. Wie bei dem Vorkommen gesagt wurde, daß Pflanzen und Tiere durch Fäulnis oder Verwesung ihre stickstoffhaltigen Bestandteile in Form von Ammoniak usw. abgeben, so ergibt sich eine allgemeine Verwendung stickstoffhaltiger Verbindungen aus dem Umstande, daß Pflanzen und Tiere stickstoffhaltige Verbindungen zu ihrem Leben und Wachstum gebrauchen.

Der Kreislauf der Stickstoffverbindungen in der Natur wird von uns und von den Tieren in der Weise zuwege gebracht, daß wir weniger einfach zusammengesetzte, schmackhafte Stickstoffverbindungen zur Nahrung wählen; den Pflanzen aber führt man die einfachste Verbindung des Stickstoffs, das Ammoniak, zu, weil dieses am besten »assimiliert« wird.

Die Zuführung geschieht von jeher in ziemlich unbestimmter Weise durch Naturdünger, in bewußter, klarer und meßbarer Weise seit J. Liebig durch künstliche Dünger.

J. Liebig hat den Satz bewiesen, daß man dem Boden diejenigen Bestandteile, die man ihm in Form von Ernten entzieht, wiedergeben muß ,wenn er weitere Ernten bringen soll.

Da nun jede Ernte von Weizen usw. viel Stickstoffverbindungen enthält, so muß man dem Boden wieder Stickstoff zuführen, wenn er weiter tragen soll. Dies geschieht durch Naturdünger in unsicherer Weise, weil das durch Zersetzung entstehende Ammoniak flüchtig ist; bestimmter schon und besser durch Kunstdünger, der Ammoniaksalze enthält, wie Guano, dessen Stickstoffgehalt ermittelt wird, und am einfachsten durch Ammoniaksalze selbst, die nicht so flüchtig sind, wie das durch Fäulnis und Verwesung entstehende, nur zufällig gebundene Ammoniak.

Das also ist der Sinn der Worte: »Ammoniumsulfat hat sich in der Landwirtschaft eingebürgert« und man schätzt leicht, welcher Verbrauch dadurch bedingt ist. Zugleich weist diese Betrachtung auf das große Gesetz hin, nach welchem im Haushalte der Natur nichts verloren geht, wenn auch Form und Erscheinung sich ändern: keine Spur des Ammoniaks, welches scheinbar in den weiten Räumen der Atmosphäre sich verliert, geht wirklich verloren. Es wird entweder oxydiert und liefert Verbindungen, auf die bei Salpeter zurückzukommen ist, oder es tritt in den Kreislauf des Werdens und Vergehens ein, in dem wir selbst und die anderen Lebewesen stehen.

Ammoniumsulfat dient noch besonders für Alaunbereitung und andere Betriebe chemischer Art.

Das freie Ammoniak spielt in der Sodafabrikation jetzt die Hauptrolle. Außerdem in der Färberei und Druckerei sowie bei Bereitung von Farbstoffen und in der Pharmacie.

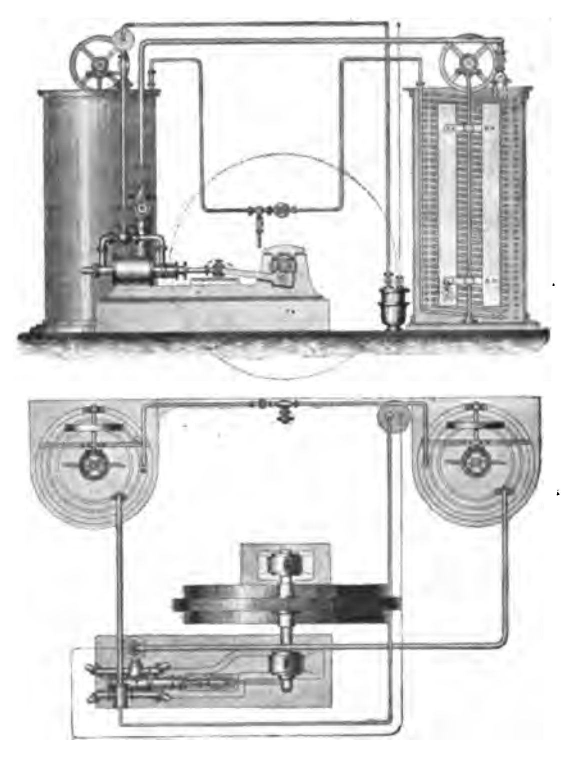


Fig. 51. Ammoniakeismaschine.

Dazu kommt die Benutzung für Eis- und Kälteerzeugung, welche in den von Linde vortrefflich hergestellten Apparaten wie folgt verläuft.

Besonders zu bemerken ist dabei:

1. die Anwendung des Gegenstromprinzips, nach welchem schon bei dem allgemeinen Betriebe der Lösung von Gasen und der Lösung fester Stoffe in Flüssigkeiten, sowie bei dem richtigen Abschlusse von Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen zu arbeiten war;
2. die Übertragung der Kälte, welche durch Verdunstung von flüssigem Ammoniak entsteht, auf Wasser usw.

Zu solcher Übertragung braucht man eine Vermittlung, d. h. eine bei niederer Temperatur nicht gefrierende und überall leicht zu be-

schaffende Flüssigkeit. Diese im Apparat ohne Schwierigkeit zirkulierende Flüssigkeit ist eine Salzlösung. Damit verläuft die Bildung von Eis und überhaupt die Benutzung der entstehenden Kälte, wie folgt.

Gasförmig entwickeltes und gut getrocknetes Ammoniak wird von einer Pumpe aufgenommen, welche zwischen zwei Apparaten steht: dem Verdichter (rechts auf der Figur 51) und dem Verdampfer (links). Die Pumpe führt das Ammoniak zum Verdichter.

Der Verdichtungsapparat besteht aus einem langen, aufrecht stehenden Schlangenrohr, welches in einem mit kalter Flüssigkeit beschickten Behälter angeordnet ist, so daß die Verflüssigung des Ammoniaks durch das Zusammenwirken von Druck und Kälte erfolgt. Man kann das Schlangenrohr auch mit einem ebenso geformten Kühlrohr umgeben, durch welches Kühlwasser zur Aufnahme der bei der Kompression und Verflüssigung des Ammoniaks entstehenden Wärme im Gegenstrom geleitet wird.

Das verflüssigte Ammoniak kann in geeignete Behälter gefüllt und versendet werden.

Die Spannung flüssigen Ammoniaks beträgt

bei 15,5° . . . . . 6,9 Atmosphären,
„ 28° . . . . . . 10 „

Die Vorschrift lautet: Prüfung auf 20 Atmosphären und 1,86 Liter Fassungsraum für jedes Kilogramm Flüssigkeit, letzteres mit Rücksicht auf den relativ großen Raum, den flüssiges Ammoniak einnimmt. Bezüglich der Ventile ist zu erinnern, daß Kupfer, Zink usw., also auch Messing, durch Ammoniak und Luft angegriffen werden.

Der gezeichnete Apparat läßt erkennen, wie man das flüssige Ammoniak unmittelbar benutzt.

Zwischen Verdichter und Verdampfer ist ein Regler, ein Hahn, angebracht, durch welchen man beliebige Mengen in den Verdampfapparat treten läßt. Nachdem dies geschehen ist, verbindet man das ebenfalls schlangenförmig gestaltete Rohr, den wesentlichen Teil des Verdampfapparats, mit der Pumpe, läßt das Ammoniak verdampfen und von der Pumpe aufnehmen. Dadurch entsteht die Kälte.

Man zwingt eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei — 34° liegt, zu starker Verdunstung und Destillation. Dazu braucht sie Wärme und entzieht diese Wärme der Umgebung, d. h. sie kühlt diese Umgebung sehr stark ab. Diese Abkühlung wirkt bei der getroffenen Einrichtung auf eine in entsprechendem Schlangenrohr im Verdampfapparat zirkulierende, nicht gefrierende Salzlösung, so daß diese eine Temperatur bis zu — 20° annimmt.

Diese Salzlösung wird dann weiter benutzt. Man hängt Blechkasten mit Wasser ein, wenn man Eis machen will, man leitet die

Lösung in Räume, welche als solche kalt gemacht werden sollen, und man benutzt sie für den Verdichtungsapparat nach Belieben.

Der Verbrauch von Ammoniak und Ammoniaksalzen ist ein sehr großer. Auf Ammoniumsulfat berechnet, war die Weltproduktion im Jahre 1900 beinahe 500000 Tonnen im Werte von mehr als 100 Millionen Mark. Vorläufig nehmen daran die Länder, welche am meisten Leuchtgas darstellen, den größten Anteil. Dies sind England und Deutschland, welche zusammen zwei Drittel der ganzen Produktion liefern.

Neue Verfahren können aber natürlich alles verändern, besonders die in größerem Maßstabe durchgeführte Synthese.

Salpeter und Salpetersäure.

Für die nun folgenden Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff sind neue Verfahren ebenso erwünscht. Denn die vorhandenen Quellen werden übermäßig beansprucht. Hier kommt nicht nur die Landwirtschaft in Betracht, sondern außerdem die Notwendigkeit, Schießmittel und Sprengstoffe in Bereitschaft zu haben. Dies in Verbindung mit der chemischen Industrie, welche Nitrate, Nitrite und Nitroverbindungen herstellt, bedeutet sehr großen Verbrauch von Salpeter.

Die Aufgabe, Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen aus den beiden in der Luft vorhandenen Elementen darzustellen, ist daher sehr wichtig. Darüber gilt folgendes.

Schon Cavendish hat vor mehr als hundert Jahren gezeigt, daß man durch den elektrischen Funken Salpetersäure aus atmosphärischer Luft gewinnen kann.

Durch neuere Versuche ist der Hergang in seine einzelnen Abteilungen zerlegt und zunächst bewiesen, daß 3—4% des atmosphärischen Sauerstoffs in Verbindung mit Stickstoff treten, um Stickstoffoxyd zu bilden, wenn ein elektrischer Flammenbogen in der Luft hergestellt wird. Das Stickstoffoxyd aber geht, wie schon bei der Schwefelsäure zu erörtern war, vollständig und leicht in Stickstoffperoxyd und Salpetersäure über.

Da für den ersten Vorgang sehr hohe Temperatur erforderlich ist, so spielt die Erhitzung derjenigen Luft, welche nicht in Stickstoffoxyd umgewandelt wird, wenn es gelingt, 3 oder 4% des vorhandenen Sauerstoffs mit Stickstoff zu verbinden, bisher in der Kostenberechnung eine zu große Rolle.

In Amerika, wo die große Kraft der Niagarafälle zur Erzeugung von elektrischer Kraft benutzt wird, hat sich zuerst eine Gesellschaft: »The atmospheric products Co.« mit dem Kapital von einer Million

Dollar gebildet, welche den Prozeß versuchte, ohne jedoch genügenden Erfolg zu haben.

Jetzt hat sich ein neuer Betrieb in Norwegen darauf begründet, daß dort sehr bedeutende Wasserkräfte zur Verfügung stehen. Denn man ist sich darüber klar, daß die absolute Menge von Wärme, die aufzuwenden ist, um Stickstoff in Stickstoffoxyd überzuführen, um so kleiner ist, je höher die Temperatur.

Also muß man hohe Temperatur herstellen. Dies ist nur mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens ausführbar, und diesen wiederum kann man für große Betriebe nur mit Hilfe von Wasserkräften billig schaffen. Durch die in Norwegen gebrauchte Einrichtung wird nun der Lichtbogen sehr stark in die Länge gezogen, wenn man die Luft in wirbelnder Bewegung zuführt.

Dazu dient der nebenstehend gezeichnete Apparat. In einem hohen und schmalen Ofen, der für Temperaturen von 2—3000° hergerichtet ist, steht unten eine Elektrode und in einiger Entfernung darüber das fast durch den ganzen Ofen geführte, eiserne Rohr, welches die andere Elektrode bildet. Zwischen beiden entsteht der Lichtbogen; er wird in die Länge gezogen durch die Luft, welche in wirbelnder Bewegung mit großer Geschwindigkeit durch das Rohr geführt wird.



Fig. 52. Apparat zur Herstellung von Nitrit oder Nitrat aus der Luft.

So entsteht eine starke Wirkung auf den Stickstoff und Sauerstoff der Luft, jedoch immer nur mit dem Erfolge, daß bei 2300° etwa 2,5 % Stickstoffoxyd in dem austretenden Luftstrom erhalten werden. Um dieses Resultat zu erzielen, muß nach der Erhitzung stark abgekühlt werden. An dem Apparat ist daher außer »Luftzutritt« und »Luftaustritt« starke Wasserkühlung zu sehen.

Die Überführung von Stickstoffoxyd in Stickstoffperoxyd bzw. in salpetrige Säure und

Salpetersäure macht keine Schwierigkeit. Dies wurde bereits bei Schwefelsäure auseinandergesetzt.

Der Versuchsbetrieb in Norwegen schließt mit der Herstellung von Calciumnitrit ab.

Eine neuere Konstruktion, welche von den Dynamitfabriken hergestellt wurde, zeigt, daß es nicht nötig ist, ein festes Rohr, welches Zutritt der Luft und Austritt der Gase nur an bestimmten Stellen gestattet, anzuwenden. Der Apparat, der ebenfalls hoch und schmal ist, besteht aus Tonringen, welche zu einem vertikal stehenden Zylinder zusammengefügt sind, aber so, daß zwischen je zwei Ringen etwas Raum ist und die Luft überall zutritt.

Der elektrische Lichtbogen wird so hergestellt, daß er durch den ganzen Zylinder hindurchgeht. Die erzeugten Stickstoffoxyde werden an der Stelle entnommen, wo am meisten gebildet wird. Diese sowohl wie die erforderliche Luft werden durch Ventilatoren angesaugt.

Dabei wird zuweilen die Frage aufgeworfen, ob es keine Bedenken haben würde, die Bestandteile der Atmosphäre in großen Mengen für eine solche Fabrikation zu benutzen. In dieser Beziehung kann man sich beruhigen. Das Gewicht des atmospärischen Stickstoffs über unserer Erde beträgt etwa 4 Trillionen Tonnen, d. h. 40 000 000 000 000 000 000 Doppelzentner. Die Menge des Stickstoffs, welche sich über einem Hektar Oberfläche der Erde befindet, ist so groß wie der gesamte jährliche Stickstoffbedarf Deutschlands an Salpeter.

Vorläufig begnügt man sich aber damit, etwas Nitrit und Nitrat zu machen [1]). Solange dies der Fall ist, d. h. solange keine allgemeine Veränderung hervortritt, ist zu sagen, daß alle in der Technik gebrauchten Verbindungen von Sticktoff und Sauerstoff ihre Entstehung dem Ammoniak verdanken.

Es sind die natürlich vorkommenden, unter dem Namen »Salpeter« bekannten Verbindungen. Um dies zu verstehen, ist erstens zu erinnern, daß Ammoniak überall durch die Prozesse der Verwesung und der Fäulnis aus pflanzlichen und tierischen Stoffen hervorgeht, und zweitens zu beweisen, daß Ammoniak durch Oxydation in Stickstoff-Sauerstoffverbindungen übergeht.

---

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1911, Nr. 5 S. 131. Die Ausfuhr der norwegischen Produkte betrug im Jahre 1909:

2577 Tonnen Natriumnitrit,
9422 „ Norgesalpeter.

Wenn die Produktion wächst, kann sie bald 1 % der chilenischen, welche auf 2 Millionen Tonnen zu schätzen ist, ausmachen.



Der Beweis gelingt mit Hilfe der zur Herstellung von Schwefeltrioxyd benutzten Kontaktsubstanz. Wenn Ammoniak mit Sauerstoff über erhitzten Platinasbest geleitet wird, sieht man entweder rote Dämpfe, aus Stickstoffperoxyd und salpetriger Säure bestehend, oder weiße Nebel, aus Ammoniumnitrit bestehend; beides beweist die Bildung derjenigen Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche, wie bei Schwefelsäure erörtert wurde, durch Luft und Wasserdampf in Salpetersäure übergehen.

Ebenso wirkt allmählich, aber sicher der Sauerstoff der Luft. Merklich ist der Vorgang, wenn bei Gewittern Ozon gebildet wird. Dann ist es aber auch möglich, daß neben dem Ammoniak der Atmosphäre der Stickstoff der Luft selbst oxydiert wird.

Danach hängt es von örtlichen und atmosphärischen Verhältnissen ab, ob das Ammoniak erhalten bleibt oder zu Salpetersäure oxydiert wird, welche bei Gegenwart von Alkalien Salpeter bildet.

Unter »Salpeter« versteht man zunächst natürliche Vorkommen. Als „sal petrae" wird das Mineral oder die natürliche Ablagerung bezeichnet, welche als wesentlichen Bestandteil die Nitrate des Natriums oder Kaliums enthält.

Übertragen ist die Bezeichnung davon auf die gereinigten und benutzten Nitrate, zu welchen außer den beiden genannten Bariumnitrat gehört. Von diesen wird das Natriumnitrat gewöhnlich »Chilisalpeter« genannt.

E i g e n s c h a f t e n. Natriumnitrat kristallisiert in Rhomboëdern, welche beinahe wie Würfel aussehen und zu der Bezeichnung »kubischer Salpeter« geführt haben. Sie zeigen Doppelbrechung wie Kalkspat. Man würde daher den letzteren durch Salpeter ersetzen, wenn man durch Kristallisation große Platten ziehen könnte. Natriumnitrat ist sehr löslich in Wasser und unterscheidet sich dadurch von anderen Salpeterarten;

100 Teile Wasser lösen bei 0°: 80 Teile Natriumnitrat
100 „ „ „ „ 118°: 239 „ „ ,

also schon in der Kälte viel.

Die große Löslichkeit hängt gewöhnlich mit starker Verwandtschaft zusammen, und diese äußert sich dadurch, daß sehr lösliche Verbindungen Wasser anziehen: sie sind hygroskopisch.

Aus diesem Grunde ist der Natronsalpeter für manche Zwecke nicht so geeignet, wie Salpeterarten, welche trocken bleiben.

Natriumnitrat schmilzt leicht beim Erhitzen ohne Zersetzung; es kristallisiert beim Erkalten unverändert. Wenn aber brennbare Stoffe

in den geschmolzenen Salpeter eingeführt werden, so wird Sauerstoff mit dem Erfolge der Entzündung abgegeben: Holz, Schwefel usw. fangen an zu brennen.

Die Salpeter sind die einzigen, natürlich vorkommenden Stoffe, welche bei so niedrigen Temperaturen im offenen Raume Entzündung hervorrufen; deshalb spielen sie eine große Rolle in der Geschichte der Feuerwerkerei und der Explosivstoffe; und deshalb hängt namentlich die Erfindung des Schießpulvers mit dem Salpeter zusammen.

Das Vorkommen des Salpeters ist bisher einzig in seiner Art. Er findet sich in massenhafter Ablagerung im Distrikt Tampa, nahe dem chilenischen Hafenorte Iquique, in der Mitte der sogenannten regenlosen Küste (costa seca) an der Westseite von Südamerika. Das Lager ist seit 1825 bekannt und seitdem in Benutzung.

Das salpeterhaltige Mineral (Caliche) findet sich in Schichten von 0,25—1,5 m Mächtigkeit, die selten zutage treten. In Brüssel war im Jahre 1910 ein Block von 3200 kg ausgestellt, mit der Angabe, er enthalte 70 % Salpeter.

Das überliegende Gestein (costra) hat nur 0,5—2 m Stärke und besteht aus einem harten Konglomerat von Sand, Feldspat, Sulfaten und anderen Stoffen.

Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; man hat:

48—75 %	$NaNO_3$	(Chilisalpeter)	
40—20 %	$NaCl$	(Kochsalz)	
12—5 %	Na_2SO_4	(Glaubersalz)	
	$CaSO_4$	(Gips)	
	KNO_3	(Kalisalpeter)	
	$MgCl_2$	(Chlormagnesium)	
	KJO_3	(Jodsaures Kali)	Spuren.
	$KClO_3$ u. $KClO_4$	(Chlorsaures und überchlorsaures Kali)	

Natürlich ist es von großem Interesse, die Entstehung eines solchen Unikums aufzuklären und möglicherweise daraus abzuleiten, wie man Salpeter macht. Wesentlich zwei Erklärungen gibt es. Die eine nimmt tierischen, die andere pflanzlichen Ursprung an, und beide können ja bei solchen Dingen in Betracht kommen, wie bei Pottasche erklärt wurde.

Nach der zuerst aufgestellten Theorie sollte der Chilisalpeter das Oxydationsprodukt von Guanolagern sein. Es ist aber schwer zu erklären, daß weder Guano, noch das in dem Guano hauptsächlich vorhandene Calciumphosphat in entsprechender Menge auffindbar ist. Nach der Ansicht von Nöllner sind riesige Massen von »Tangen« (fucus) in jene große, weite Bucht von Südamerika geworfen worden und dort

zur Verwesung gekommen, so daß sich Ammoniak aus pflanzlichen, nicht aus tierischen Resten gebildet hat. Durch dessen Oxydation bei Gegenwart von Natriumsalzen ist dann Natriumnitrat entstanden.

Diese Auffassung findet eine besondere Stütze in dem Vorhandensein der Salze des Meerwassers und in dem Vorkommen von Jodverbindungen. Die letzteren stehen in natürlichem Zusammenhange mit den Tangen, und es gibt im Ozean Tanginseln von ungeheurer Ausdehnung. Diese sind nach Nöllner durch unterirdische Revolutionen losgerissen und dann fortgeschwemmt worden.

Dadurch ist ein Vorgang in der Natur bezeichnet, der nur unter ganz besonderen Umständen zustande gekommen ist. Auch muß man annehmen, daß sehr viel Zeit vergangen ist, bis der aus Pflanzenstoffen herstammende Stickstoff in die Form dieses harten Minerals, welches keine organischen Reste mehr erkennen läßt, überging. Also, was die Nachahmung der Vorgänge in der Natur betrifft, so gibt es ein Zuwenig und ein Zuviel.

Zu wenig machte das Jod in dem Meerwasser, als daß wir es daraus gewinnen könnten, obwohl es auf natürlichem Wege fortwährend daraus gewonnen wird. Zuviel Material und zuviel Zeit ist erforderlich, um aus Fucusarten Salpeter zu bilden. Dies ist einmal geschehen, kann aber nicht regelmäßig wieder geschehen.

Wir verbrauchen also ein Kapital, welches wir nicht in gleicher Weise ersetzen können. So stellte sich die Sache bei den Kalisalzen dar, so steht es auch hier. Es handelt sich demnach um

Förderung und Verarbeitung von Caliche. Man zersprengt die oberen Schichten, welche, wie Bohrungen ergeben haben, das Salpetermineral bedecken, durch ein langsam wirkendes Sprengmittel, so daß man nachher forträumen kann. Dann werden Gräben angelegt und das Mineral durch Tagebau gefördert. Es wird mit Steinbrechern wie Steinsalz zerkleinert und in Lösekessel gebracht.

Dann treten Verschiedenheiten ein wie bei den Kalisalzen, insofern man mit Wasser oder mit Mutterlaugen von früheren Kristallisationen arbeitet. Die Verhältnisse liegen aber günstig, weil man immer ein starkes Überwiegen von Natriumnitrat und Chlornatrium hat, welche wiederum durch ihre Löslichkeit sehr verschieden sind.

Immerhin wird in der Wärme gelöst und überhaupt nach den bei den Kalisalzen auseinandergesetzten Grundsätzen verfahren. Man läßt ein Rohsalz kristallisieren, welches als solches versendet wird. Es hat z. B.

95 %	Natriumnitrat
2 %	Kochsalz
0,7 %	Sulfate, Unlösliches
2,3 %	Wasser; Spuren von Jodverbindungen.

Die Mutterlauge der Raffinerien enthält 2½—5 g Jod im Liter und wird von einigen dort auf Jod verarbeitet oder sonst mit Kupfersalzen gefällt und als Kupferjodür versendet.

Eine Reinigung des Hauptprodukts ist für die meisten Verwendungen nicht erforderlich, aber leicht.

Verwendungen. Aus Natriumnitrat macht man Salpetersäure und Kalisalpeter, welche beide die bekannte, große Benutzung, z. B. für Schießmittel und Sprengstoffe, finden.

Außerdem findet Chilisalpeter in größtem Umfange als stickstoffhaltiges Düngemittel Verwendung. Dieser Sticksoff ist assimilierbar wie derjenige des Ammoniaks; nur beobachtet man, daß größere Mengen des dabei vorkommenden »Perchlorats« (überchlorsaures Kali) den Pflanzen schädlich sind. Man prüft daher, indem man außer der gewöhnlichen Chlorbestimmung noch eine zweite Bestimmung durch Schmelzen mit Blei macht und aus der Differenz die Chlorate berechnet.

Im ganzen wird das Salpeterlager sehr stark angegriffen, wie folgende, seit 1825 — dem Jahre des Beginns der Ausbeutung — zusammengestellte Zahlen zeigen.

	Tonnen Salpeter.
Von 1825—1830 wurden jährlich aus Südamerika ausgeführt etwa . .	935
1850 schon	25 592
1870	147 170
1890	1 065 277

Damit schien eine bedenkliche Höhe erreicht, und es wurden Maßnahmen ergriffen, die Ausfuhr zu verringern; doch betrug sie schon wieder

1893 . . . . . 943 570 Tonnen Salpeter,
1896 . . . . . 1 100 000 „ „ .

Jetzt werden etwa 2 Millionen Tonnen gefördert.

Fast alles wird verschifft und im Auslande verbraucht, so daß Deutschland allein 600 000 Tonnen jährlich verbraucht und dafür über 100 Millionen Mark zahlt. Von dieser Menge Salpeters verbrauchen wir etwa 450 000 Tonnen für landwirtschaftliche und 150 000 Tonnen für industrielle Zwecke.

Bei Fortdauer solchen Gebrauchs, welcher für landwirtschaftliche Zwecke in Europa zur Gewohnheit geworden ist, wird das Lager in weiteren dreißig Jahren ziemlich erschöpft sein.

Neue Lager dieser Art sind allerdings gefunden worden in der Sahara und in Kalifornien. Das erste ist aber schwer zugänglich, und das zweite enthält nur 10prozentigen Rohstoff.

Wenn also die Frage, wie man Salpetersäure aus der Luft darstellen kann, nicht in befriedigender Weise beantwortet wird, so kommen die gleich zu besprechenden Bildungsweisen von Salpeter aus Ammoniak zu neuer Bedeutung.

Gegenwärtig ist der Chilisalpeter Rohstoff für die folgenden Verbindungen.

1. Salpetersäure (HNO_3).

Eigenschaften. Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit von

1,559 spez. Gewicht bei 0°
1,53 „ „ „ 15°,

die bei 86° siedet. Sie raucht an der Luft und wird beim Stehen gelb, weil Stickstoffperoxyd entsteht und sich auflöst. Sofern man daher bei Benutzung von Salpetersäure nicht zugleich die Wirkung von Stickstoffperoxyd haben will, benutzt man Gemische von Salpetersäure und Wasser, welche nicht so veränderlich sind. Diese zeigen folgende Verhältnisse von Siedepunkt und spezifischem Gewicht:

Spez. Gew. bei 15° C	Gehalt	Siedepunkt
1,53	100 HNO_3	86° C
1,41	67,5 „	120,5° „
1,15	24,8 „	etwas über 100° „ .

Die bei 120,5° konstant siedende Säure besteht wahrscheinlich in der Hauptsache aus $N(OH)_5$. Denn dieser Formel entsprechen 63,63 % HNO_3. Im übrigen ist der Siedepunkt kein für die Beurteilung der Stärke geeignetes Merkmal; z. B. kann bei 105° eine sehr starke Säure destillieren, auch eine schwache von nicht viel mehr als 25 %.

Dagegen nimmt das spezifische Gewicht regelmäßig mit dem Gehalt ab; dafür geben die Tabellen den nötigen Anhalt.

Die Säure wirkt oxydierend, und zwar um so heftiger, je stärker sie ist. Noch Säure vom spezifischen Gewicht 1,25 kann unter Umständen Stroh, Heu usw. entzünden, so daß schon heftige Brände dadurch entstanden sind. Ebenso, aber unregelmäßiger, wirkt die »rote rauchende Salpetersäure«; sie unterhält sogar das Brennen gewisser Stoffe in der flüssigen Säure. Die bei solchen Bränden auftretenden roten Dämpfe sind in hohem Grade giftig; z. B. sind bei einem Brande

in Elberfeld mehrere Feuerwehrleute so geschädigt worden, daß sie an den Folgen starben.

Man muß daher solchen Entzündungen vorbeugen, sei es durch Tränken des Strohs, Heus usw. mit Lösungen von Glaubersalz, Bittersalz und dergleichen, sei es in anderer Weise.

Was den Angriff auf die Metalle betrifft, so ist derselbe Unterschied zu machen wie bei der Schwefelsäure. Je stärker die Säure, umso weniger leiden die Metalle. Schmiedeeiserne Rohre, in welchen fortwährend sogenannte Nitriersäure, d. h. ein Gemisch konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure zirkuliert, widerstehen viele Jahre. Wo aber Luft und Feuchtigkeit zutritt, ist anzunehmen, daß die Metalle in kurzer Zeit durchgefressen werden.

Darstellung. Salpetersäure wird allgemein aus Chilisalpeter hergestellt und zwar durch Einwirkung der stärkeren Schwefelsäure. Man bewirkt dies mittelst Erwärmens, so das die Salpetersäure überdestilliert.

Dabei entsteht nach Gleichung:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3} = \underset{\text{Natriumbisulfat}}{HNaSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

zunächst Salpetersäure neben Natriumbisulfat.

Das ist mit einfachen Apparaten durchzuführen und geschieht z. B. in folgender Weise.

Man erhitzt das Gemisch in walzenförmigen Tongefäßen, welche mit Kühlschlangen und Vorlagen verbunden sind. Dabei sind Glasröhren eingeschaltet, so daß man nach der Farbe der Dämpfe urteilen kann. Schwache Rotfärbung der Dämpfe zeigt beginnende Zersetzung, und bei stärkerer Überhitzung erkennt man Jod, weil die Jodate des Salpeters durch die Eisenteile des Ofens reduziert werden, wenn alle Salpetersäure abgetrieben ist.

Geringe Mengen von Stickstoffperoxyd sind aus der Salpetersäure leicht durch Luft zu verdrängen; man bekommt aber in dieser Weise nur schwache Säure und kann den Betrieb überhaupt nur führen, wenn das Bisulfat zu verwerten ist, wie z. B. zur Entwicklung von Salzsäure und Darstellung von neutralem Sulfat.

Schwieriger ist es, starke und reine Salpetersäure herzustellen, wenn zugleich aus diesem Betriebe neutrales, für alle Zwecke brauchbares Sulfat hervorgehen soll, wie aus dem Betriebe der Salzsäurefabrikation.

Denn bei Anwendung von 1 Molekül Schwefelsäure auf 2 Moleküle Salpeter — was zu neutralem Sulfat führt — folgt auf den Vor-

gang der Abscheidung der Salpetersäure ein zweiter, weil höhere Temperatur erforderlich ist,

II. $2\,NaHSO_4 + 2\,NaNO_3 = Na_2SO_4 + 2\,NO_2 + H_2O + O$
Natriumbisulfat Natriumnitrat Natriumsulfat Stickstoffperoxyd Wasser Sauerstoff.

Da sich nun Stickstoffperoxyd (NO_2) in Salpetersäure löst, so ist der Erfolg der beiden Vorgänge I und II die Bildung roter rauchender Salpetersäure. Diese erhält man, wenn auf 1 Molekül Schwefelsäure 2 Moleküle Nitrat angewendet werden und die Reaktion bei höherer Temperatur zu Ende gebracht wird.

Vermindern läßt sich die Zersetzung allerdings, wenn die Luftpumpe zuhilfe genommen wird, so daß die Salpetersäure bei verhältnismäßig niedriger Temperatur überdestilliert. In diesem Falle arbeitet man mit sogenannten nassen Luftpumpen und beschickt diese mit Kalkmilch statt mit Wasser, um den Angriff etwa mit übergehender Dämpfe auf die Metallteile zu verhüten.

Unter gewöhnlichem Druck ist die Spaltung ziemlich stark, so daß man unreine und reine Säure zugleich erhält. Dann nimmt der Apparat verwickeltere Form an, damit man beide nebeneinander gewinnen kann. Die unreine verdichtet sich in der Vorlage, welche unmittelbar mit der Retorte verbunden ist, ohne Kühlung. Dann wird durch besondere Kühlung reine Säure verdichtet und ziehen Gase ab, die Stickstoffoxyde enthalten, und aus welchen Salpetersäure zu machen ist, in der bei Schwefelsäure als »Regeneration« erörterten Weise. Diese Gase treten zunächst in einen Ballon; sie werden dann in einem Plattenturme mit Wasser in Berührung gebracht und erhalten Zufuhr von Luft durch einen Injektor.

Im ganzen ist also das Verhältnis der roten rauchenden Säure zu der wasserhellen und reinen aufzufassen, wie folgt. Die in der Salpetersäure gelösten Stickstoffoxyde sind ohne Schwierigkeit auszutreiben, und zwar durch Erwärmen auf 80° oder bei niederer Temperatur, wenn man Luft durchleitet. Diese Dämpfe können in Salpetersäure verwandelt werden durch Luft und Wasser nach den bei Schwefelsäure auseinandergesetzten Vorgängen.

Den ersten Vorgang nennt man das Bleichen der Säure. Die erhaltenen Gase treten naturgemäß auch in den Turm, wo sie durch Luft und Wasser in Salpetersäure übergehen.

Außerdem enthält die aus Chilisalpeter dargestellte Säure stets Chlor, weil in dem Salpeter Chlornatrium vorhanden ist, und dies ist für manche Verwendungen störend. Davon muß man also auch befreien. Zur Reinigung destilliert man aus Glasgefäßen und sondert die zuerst übergehende Flüssigkeit ab, solange Silbernitrat eine Trübung

hervorbringt. Dann wird reine Säure erhalten und ein kleiner Rückstand gelassen, der die Spuren von Salzen und von Jod enthält, die aus dem Chilisalpeter bei der ersten Destillation mit übergerissen wurden. Diese Salze sind übrigens bei vielen Verwendungen nicht von Bedeutung.

Anwendungen. Salpetersäure dient

1. zur Herstellung von Zündmitteln, Schießmitteln und Sprengstoffen, z. B. von Knallquecksilber, Schießbaumwolle und Nitroglyzerin. Dabei ist Reinheit zu fordern; es kommen also die erwähnten Rücksichten in Betracht;
2. für Nitroverbindungen, welche die Farbstoffindustrie gebraucht, z. B. für die Herstellung von Nitrobenzol, Nitronaphthalin, Binitronaphtol;
3. für die Gewinnung von Nitraten schwerer Metalle, z. B. Silbernitrat für photographische Zwecke, Quecksilbernitrat für Haarbeize;
4. zur Oxydation anorganischer und organischer Stoffe, wie z. B. bei Schwefeldioxyd erläutert wurde.

Bei 2, 3 und 4 ist reichlich Verwendung für die unreinere Säure; es gehen also beide im Verkehr nebeneinander her.

Das zweite, aus Chilisalpeter im großen herzustellende Produkt ist

2. Kaliumnitrat, Kalisalpeter (KNO_3).

Eigenschaften. Kalisalpeter kristallisiert in langen, sechsseitigen, säulenförmigen Kristallen. Er heißt daher „prismatischer“ zum Unterschiede vom „kubischen“ Natronsalpeter. Er hat salzigen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen und oxydiert heftig, wie bei Natriumnitrat erwähnt. Die Löslichkeit ist in der Kälte gering und steigt bedeutend mit der Temperatur:

100 Teile lösen bei 0° C 13,32 Teile Kaliumnitrat,
100 „ „ „ 97,6° C 236,45 „ „

während bei 0° von Natriumnitrat 80 Teile gelöst werden.

Kaliumnitrat ist nicht hygroskopisch und hat deshalb Vorzug bei vielen Benutzungen, namentlich in der Pulverfabrikation.

Vorkommen. Was Kalisalpeter betrifft, so ist weniger von massenhaften Ablagerungen zu berichten. Es ist aber ein regelmäßig wiederkehrendes Produkt der Umwandlung stickstoffhaltiger Stoffe, welches von altersher bekannt ist.

Diese früher vorwiegend beachteten Bildungsweisen werden auch jetzt noch benutzt und haben als solche ein allgemeines Interesse. Sie beweisen, daß Salpetersäure aus Ammoniak auch ohne Mitwirkung

besonderer Kontaktstoffe entsteht, und zwar in kurzen Zeiträumen. Sie beruhen darauf, daß reaktionsfähige Kaliverbindungen mit organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen unter günstigen Verhältnissen zusammentreffen. Die reaktionsfähigen Kaliverbindungen entstehen durch Verwitterung von Kali-Feldspat, also durch einen Vorgang, auf dessen allgemeine Bedeutung (bei dem Porzellan) noch einzugehen ist.

Die günstigen Bedingungen sind, daß organische Stoffe auf solchen Verwitterungsprodukten in Zersetzung geraten, so daß Ammoniak entsteht, und durch eine gewisse Wärme oxydiert wird. Tropisches Klima wirkt am besten. Besonders lebhaft vollzieht sich daher die Salpeterbildung in Ostindien, wenn der Ganges, wie es alljährlich stattfindet, ausgetreten ist. Der Fluß hinterläßt kalihaltigen Schlamm und viel Stickstoffverbindungen, beides fein verteilt und veränderlich. Das Klima ist außerdem derart, daß lange Zeit hohe Temperatur auf das Gemenge wirkt. Der Kalisalpeter wuchert daher wie eine Vegetation aus diesem Schlamme hervor, und zwar nach dem ersten „Abkehren" noch einmal, so daß man im ganzen etwa 25000 Tonnen jährlich aus dieser Quelle als „Rohsalpeter" bezieht. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man auf Ceylon, in Ägypten, in Südamerika, sogar auch in Spanien und in Ungarn.

Man muß sich aber klar sein, daß die Bedingungen, unter welchen der Boden Kalisalpeter liefert, zugleich die Bedingungen für gute Ernten sind. Wenn der Boden Kalisalze und Stickstoffverbindungen enthält, können wir Weizen bauen; in Indien weiß man sehr gut, daß der Boden, auf dem „Kehrsalpeter" wuchert, für Tabak, Mais und Indigo taugt.

Also übermäßig wird man von diesen Verhältnissen keinen Gebrauch machen, solange Chilisalpeter zu haben ist. Doch läßt sich aus diesen alljährlich und an vielen Orten stattfindenden Neubildungen ein Verfahren der Salpeterdarstellung für den Fall der Not ableiten.

Dann hat sich weiter ergeben, daß nicht gerade Kali nötig ist, sondern Kalk in ähnlicher Weise wirkt, daß also das allgemein zur Verfügung stehende Calciumkarbonat und leicht zerfallende tierische Abgänge, insbesondere Harn, die nötigen Bedingungen zur Salpeterbildung herzustellen gestatten.

Darauf gründet sich der Betrieb der sogenannten Salpeterplantagen, in denen man durch Anhäufung der genannten Stoffe zunächst Calciumnitrat bildete, welches mit Pottasche umgesetzt wurde und dann Kalisalpeter lieferte. In Frankreich bestand früher sogar ein Monopol des Staates für diesen Betrieb, indem aller kalkhaltige Bauschutt für Staatseigentum erklärt war und in passenden Anlagen (salpetrières) mit stick-

stoffreichen Abgängen gehäuft, öfters gewendet und schließlich auf Calciumnitrat ausgelaugt wurde.

Die durch Umsetzung:

$$\underset{\text{Calciumnitrat}}{Ca(NO_3)_2} + \underset{\text{Pottasche}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kalisalpeter}}{2\,KNO_3} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

gewonnenen Rohsalpeter sind dann natürlich noch zu raffinieren.

Alles dies hat jetzt mehr theoretische Bedeutung.

Man erkennt den Harnstoff als diejenige Substanz, die in großen Mengen zur Verfügung steht und außerdem nicht nur, wie früher angegeben, Ammoniak liefert, sondern auch für Salpeter benutzt werden kann, wenn alle anderen Mittel versagen.

Darstellung. Praktisch gründet sich die Darstellung des Kaliumnitrats auf die Benutzung von Chilisalpeter und Chlorkalium aus Staßfurt oder anderer Quelle gemäß folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Chilisalpeter}}{NaNO_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{NaCl}$$

Dazu wird ein äquivalentes Verhältnis unter genauer Berücksichtigung des Gehaltes der Handelssalze hergestellt. Die heiße Lösung des Chlorkaliums, welche 1,20—1,21 spezifisches Gewicht zeigt, wird dann mit dem Salpeter versetzt und so weit erhitzt, daß ein spezifisches Gewicht von 1,50 erzielt wird. Dann scheidet sich beim Verdampfen Chlornatrium aus und wird entnommen, wie früher erörtert. Man wäscht es und bringt die Waschlaugen wieder in die Kessel. Die geklärte Lösung tritt dann in Kristallisationsgefäße und wird beim Abkühlen stark gerührt, so daß sich feine Kristalle („Salpetermehl") bilden, die durch Abwaschen schon sehr rein werden. Es genügt daher meist Abschleudern und Decken in den Zentrifugen, während nur selten umkristallisiert werden muß.

An die Reinheit des Kalisalpeters werden besondere Anforderungen gestellt wegen seiner

Anwendung. Hauptsächlich dient dieses Nitrat für Schießpulver. Die Schießpulverfabriken verlangen meist, daß der Salpeter höchstens $^1/_{100}$ % Chlornatrium von der Darstellung her behalten hat, aber frei ist von anderen Beimengungen.

Nach diesen Erörterungen ergibt sich, daß auch für die Nitrate, die wir gebrauchen, eine mineralische Ablagerung benutzt wird — solange sie eben vorhält.

Die Zukunft wird aber eine der anderen Quellen oder alle diese Quellen heranziehen müssen. Diese Verhältnisse sind somit von allgemeiner Bedeutung. Sie führen uns klar vor Augen, daß die langsam angesammelten Vorräte in der Natur von uns nicht ersetzt werden



können, wenn wir sie verbrauchen, d. h. nicht in gleicher Form. Deshalb muß man nicht vergessen, daß es für die besprochenen Stickstoffverbindungen im allgemeinen, namentlich für das Ammoniak, einen Kreislauf in der Natur gibt, der aus Harnstoff Ammoniak immer wieder entstehen läßt. Das Ammoniak ernährt die Pflanzen, welche wiederum zur Ernährung von Tieren und Menschen dienen.

Wenn die regelmäßigen Absonderungen der Tiere und der Menschen, sowie schließlich ihre Leichen, dem Boden wieder gegeben werden, so treten die Stickstoffverbindungen in den natürlichen Kreislauf ein und wird kein Ersatz aus anderer Quelle für die Vegetation erforderlich. Daß wir andere Quellen heranziehen, geschieht nur, weil mit der Ansammlung und Verteilung der regelmäßigen Absonderungen zu große Belästigung verbunden ist.

Wir übergeben diese Absonderungen in Masse den Flüssen und schließlich dem Meere, um nicht belästigt zu werden; es fragt sich aber, ob wir nicht schließlich doch genötigt werden, alles auf Rieselfeldern zu verwenden oder in andere Formen zu bringen, so daß es dem Pflanzenleben dienstbar wird und in den von der Natur vorgeschriebenen Kreislauf eintritt.

Nähere Besprechung verlangen nun die mit der Salpetersäure und Salpeter hergestellten

Explosivstoffe.

Die große Zahl derjenigen Stoffe, welche durch Erschütterung oder Erhitzung zu einer plötzlichen Zersetzung und Kraftäußerung gebracht werden, die sogenannten Explosivstoffe, zerfallen bei näherer Betrachtung in

1. Zündmittel,
2. Schießmittel,
3. Sprengstoffe.

Obwohl diese Einteilung für die eingehendere Besprechung festzuhalten ist, ist doch auch die Zusammengehörigkeit zu betonen. Im allgemeinen ergibt sich die Einteilung aus der Art der Benutzung; in besonderen Fällen dient aber auch ein Zündmittel zum Schießen und umgekehrt.

Wesentlich sind als Bestandteile der gebräuchlichen Explosivstoffe bis jetzt zu nennen: 1. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen in allen drei Gruppen; 2. Kaliumchlorat für einige Sprengstoffe und Zündmittel.

Wenn die Schwierigkeiten bei Beschaffung der Stickstoff-Sauer-

stoffverbindungen größer werden, würde natürlich Kaliumchlorat eine größere Bedeutung erlangen, als bisher der Fall ist.

Jetzt steht die Sache wie folgt.

A. Das allgemeine Zündmittel ist Knallquecksilber, eine Stickstoff-Sauerstoffverbindung, $HgC_2N_2O_2$. Es enthält meistens einen Zusatz von Kaliumchlorat.

B. Die Schießmittel sind hauptsächlich:

a) Schwarzpulver aus Kaliumnitrat, Schwefel und Kohle;

b) Zellulosenitrate, z. B. $C_6H_7O_2(NO_3)_3$;

C. die wichtigsten Sprengstoffe sind Propenylnitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$, und Pikrinsäure, $C_6H_3N_3O_7$.

Dann folgen Gemenge, welche Kaliumchlorat und Ammoniumnitrat enthalten.

In dem Gemenge sowohl wie in den chemischen Individuen ist Kohlenstoff als solcher oder in Form von Kohlenstoffverbindungen ein wesentlicher Gemengteil oder Bestandteil. Dadurch wird die Zusammengehörigkeit noch mehr zum Ausdruck gebracht.

Im ganzen braucht man anorganische und organische Stoffe; wir betreten also das Gebiet, auf welchem sich die Technologie bezüglich der allgemeinen Einteilung der Chemie nicht anschließen kann. Von unserem Standpunkte sind alle diese Verbindungen und Gemenge im Zusammenhange zu behandeln.

A. Zündmittel.

Eigenschaften des Hauptzündmittels. Das Knallquecksilber ist nach der Formel $HgC_2N_2O_2$ zusammengesetzt und stellt wahrscheinlich die Quecksilberverbindung des Karbyloxims, C:N·OH, dar. Die Kohlenstoffatome sind nach dieser Auffassung in dem ungewöhnlichen Zustande, wie im Kohlenoxyd, d. h. ausnahmsweise zweiwertig.

Dies erklärt das auffallende Verhalten. Die Verbindung der Formel

$$\begin{matrix} C:N\cdot O \\ C:N\cdot O \end{matrix}\!\!>\!Hg$$

kristallisiert mit einem Molekül Wasser in weißen oder grau gefärbten Prismen mit dem spezifischen Gewicht 4,42. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird sie von heißem Wasser aufgenommen und kristallinisch wieder abgeschieden.

In feuchtem Zustande kann sie ohne Gefahr gehandhabt werden, und beim Erhitzen auf 100° explodiert sie nicht, wenn keine Mutterlauge eingeschlossen ist. Die bei Chlornatrium hervorgehobene Erscheinung des Dekrepitierens, d. h. des Zerplatzens der Kristallgebilde infolge Ausdehnung eingeschlossener Mutterlauge, wird aber hier gefährlich. Sie kann schon bei 100° Explosionen herbeiführen. Diese Er-

scheinungen, d. h. Explosionen, treten leicht ein, wenn man die trockene Verbindung reibt, stößt oder entzündet. Dabei zerfällt das Ganze nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Knallquecksilber}}{HgC_2N_2O_2} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg}$$

An Stelle eines festen Körpers, der wenig Raum einnimmt, treten Gase und Dämpfe, die viel mehr Raum beanspruchen. Dadurch ist das Wesen einer „Explosion“ bezeichnet, und daraus folgen die eintretenden Erscheinungen.

Diese Erscheinungen sind aber sehr verschieden je nach den Umständen, und zwar nicht bloß beim Knallquecksilber, sondern bei allen Zündmitteln, Schießmitteln und Sprengstoffen. Alle haben nur bei richtiger Art der Anwendung diese oder jene Wirkung.

Da man nun bestimmte Wirkung bei der Anwendung haben will, anderseits aber diese Stoffe im allgemeinen Verkehr möglichst ungefährlich zu machen sind, kommt auf die Umstände bei der Zersetzung viel an.

Für die Auffassung der ganzen Sache sind hiernach folgende Unterschiede wesentlich.

1. Bei den meisten Explosivstoffen tritt Verpuffung ein, wenn man sie im freien Raume auf die Temperatur des Zerfalls erhitzt. Wenn dabei viel brennbare Gase entstehen, tritt Feuerschein ein; bleibt viel feste Masse, so beobachtet man diese als Rauch. Knallquecksilber z. B. verpufft im freien Raume mit unbedeutender Feuererscheinung und wenig Rauch. Der Name wird durch diesen Vorgang noch nicht gerechtfertigt; ein Knall tritt erst ein, wenn die Substanz in mehr oder weniger abgeschlossenem Raume zur Zersetzung gebracht wird.

2. Dies kann schon durch Schlag oder Stoß, z. B. beim Auffallen eines Gewichts, geschehen: der Raum wird teilweise abgeschlossen, und die plötzlich entwickelten Gase entweichen mit Knall.

3. Schließt man den Raum vollständiger ab, so tritt neben dem Knall noch etwas hinzu, nämlich Wirkung der Gase auf die abschließenden Wände. Diese Wirkung ist dann eine verschiedene; darauf beruht die allgemeine und wichtige Benutzung.

Sind die Anordnungen so getroffen, daß sich der Stoß der entwickelten Gase gegen nachgebende Wände richtet oder Umhüllungen zerschlägt, welche den Stoß der Gase weitergeben, so tritt Zertrümmerung der Wände, d. h. Sprengwirkung ein.

Bringt man z. B. eine Sprengkapsel, d. h. ein mit Knallquecksilber beschicktes Hütchen aus dünnem Kupferblech, im Innern eines starken

Glaszylinders an und entzündet mit Hilfe einer Zündschnur, so wird der Zylinder völlig zertrümmert.

Dabei ist die Rolle der Zündschnur zu bemerken. Sie ist ein Zeitmesser. 1 m normaler Zündschnur brennt in 100 Sekunden ab. Man bemißt also bei stärkeren Wirkungen die Länge der Schnur so, daß die dabei beschäftigten Leute Zeit haben, sich zu entfernen.

Bei diesem Versuche erfolgt die Zertrümmerung des Zylinders im wesentlichen durch den Anprall der kleinen Stücke des feinen Kupferblechs, welches durch die Gase zerrissen wird.

Sind dagegen die Wände im allgemeinen so stark, daß sie halten, aber mit einer Öffnung versehen, so entweichen die Gase mit ihrem vollen Druck aus dieser Öffnung. Befindet sich dann vor dieser Öffnung ein beweglicher Gegenstand, so wird der letztere Teil, z. B. die vorgelegte Kugel, fortgeschleudert. In starken Metallrohren also kann man Knallquecksilber auch als Schießmittel benutzen. Daß dies jedoch nur in geringem Maße geschieht, ergibt sich bei „Anwendung".

Zunächst geht daraus die Abhängigkeit der Wirkung von den Umständen hervor. Bei allen Explosivstoffen ist dies der Fall und deshalb wesentlich.

Darstellung. Knallquecksilber wird hergestellt, indem man einen Teil Quecksilber in 15 Teilen Salpetersäure von 1,34 spezifischem Gewicht löst, die heiße Lösung auf 70° abkühlt und dann in zehn Teile Spiritus von 90% einfließen läßt. Gewöhnlich tritt die Reaktion von selbst ein; sonst muß auf dem Wasserbade erwärmt werden. Es entweichen dabei schädliche Gase: salpetrige Säure, Blausäure usw. Man hat also ganz besonders für Ableitung der Gase Sorge zu tragen.

Im übrigen scheidet sich das Fulminat (Salz der Knallsäure CNOH) kristallinisch ab und ist zu reinigen.

Das Ganze ist ein kleiner Betrieb, der nach den Regeln eines Laboratoriums geleitet wird.

Das Präparat ist grau und wird zuweilen weiß gemacht durch Kupferchlorür [1]).

Anwendung. Knallquecksilber dient als Zündmittel in verschiedener Weise. Man kann durch Schlag entzünden und die entstehende Flamme benutzen. Das ist der Fall bei allen Patronen, die mit Zündpille versehen sind. Das durch den Schlag des Drückers im

[1]) Vgl. A. Solonina, Zeitschrift f. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5, 41 (1910).



Gewehr entzündete Knallquecksilber überträgt die Flamme auf das Pulver.

In vielen Fällen ist aber das Umgekehrte zu erkennen, wie eben erwähnt. Man entzündet das Knallquecksilber durch eine Zündschnur und läßt den Schlag, welcher durch seine Explosion entsteht, auf einen anderen, nicht so leicht nachgebenden Explosivstoff wirken. Gerade die starken Sprengstoffe sind nicht leicht durch Flamme zu richtiger Wirkung zu bringen, sondern bedürfen einer „Initialwirkung". Diese Initialwirkung (von „initium", der Anfang), führt man meistens durch Knallquecksilber herbei, weil es mit diesem sehr leicht möglich ist. Es macht den Anfang durch seine Explosion, und die hervorgerufene Erschütterung genügt, um andere Stoffe dieser Gruppe zur Wirkung zu bringen. Natürlich kann der Anfang auch in anderer Weise gemacht werden (vgl. Benutzung des Schwarzpulvers).

Nebenbei dient Knallquecksilber auch als Schießmittel. Aus Pistolen und ganz kleinen Gewehren schießt man mit Hilfe von Knallquecksilber. Für größere Wirkungen dieser Art aber eignet sich das Mittel nicht. Erstens ist die Wirkung auf die Rohre zu heftig. Ferner sind die entstehenden Gase zu reich an Kohlenoxyd und führen Quecksilber mit.

$$\underset{\text{Knallquecksilber}}{HgC_2N_2O_2} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2}$$

Endlich ist der Preis zu hoch, weil Quecksilber selten ist und an dessen Stelle mit ähnlicher Wirkung nur Silber treten könnte.

Bei den Verwendungen kommt übrigens nicht nur Knallquecksilber zur Benutzung, sondern häufig sogenannter „Knallsatz". Dieser besteht z. B. aus:

127 Teilen Knallquecksilber,
529 „ chlorsaurem Kali,
72 „ Schwefel.

Besonders empfindlich werden diese Knallsätze, wenn außerdem noch Schwefelantimon (Sb_2S_3) zugesetzt wird, z. B. 144 Teile Schwefelantimon auf die obigen Mengen.

Das Vermischen dieses Gemenges geschieht durch Hin- und Herbewegen auf glatten Tüchern, und zwar während die Stoffe etwas feucht sind. Dann aber muß getrocknet und in die aus reinem Kupfer hergestellten Hütchen eingefüllt werden, wobei natürlich sehr vorsichtig zu verfahren ist. Diese Arbeit ist in großem Maßstabe ausgebildet, nicht allein für Zündhütchen, sondern für die Zündpillen der Geschützpatronen usw. mit Maschinen und mit Handbetrieb.

B. Schießmittel.

Bevor man Zündmittel dieser Art kannte, wurden die Schießmittel durch den Funken, der beim Schlagen von Stahl an Feueuerstein entsteht, zur Wirkung gebracht.

Das Schießpulver oder Schwarzpulver ist der am längsten im Gebrauch befindliche, in der einen oder anderen Weise entzündete Stoff dieser Art; wir bedienen uns seiner seit beinahe 600 Jahren und haben eine ungewöhnliche Summe von Erfahrungen darüber zur Hand. Dazu kommt, daß an die Schießmittel Anforderungen bei gewöhnlichem Gebrauche gestellt werden, die für Zündmittel und Sprengstoffe nicht solche Bedeutung haben.

Ein gutes Schießpulver muß nicht nur starke Treibkraft äußern, sondern die Gewehrläufe dabei unverändert lassen, weder in der Form verändern noch chemisch angreifen.

Deshalb kann man bei dem Schießpulver die Theorie der Wirkung mit Berücksichtigung aller Verhältnisse auseinandersetzen. Es empfiehlt sich also, diese Theorie mit den

Eigenschaften des Schwarzpulvers zu verbinden und voranzustellen. Das Schwarzpulver ist kein chemisches Individuum, aber auch kein Gemenge gewöhnlicher Art. Es besteht aus Körnern oder Stücken eines stark durch Pressung verdichteten Gemenges von

Schwefel, Salpeter und sogenannter Kohle.

Diese „Kohle" enthält etwa 80 % Kohlenstoff, neben Wasserstoff und Sauerstoff. Die Menge des Kohlenstoffes dieser Kohle, welche aus Holz erhalten wird, macht so viel aus, daß man folgendes Verhältnis der wesentlichen Bestandteile des Schwarzpulvers hat:

7 Schwefel + 16 Kalisalpeter + 21 Kohle.

Die damit aufgestellte Gleichung gibt nur ein ungefähres Bild von dem Vorgange, weil Kohle noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Das Bild ist aber insofern wesentlich, als es die beiden Gruppen der entstehenden Stoffe erkennen läßt: erstens die Gase, welche Raum einnehmen, und zweitens die festen Stoffe, welche Rauch bilden. Man hat

$$\underset{\text{Schwefel}}{7\,S} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{16\,KNO_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{21\,C} = \underset{\text{Stickstoff}}{8\,N_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{13\,CO_2} +$$

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{3\,CO} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{5\,K_2CO_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumtrisulfid.}}{2\,K_2S_3}$$

Es bildet sich demnach erstens bei der Verbrennung des Schwarzpulvers viel Rückstand, d. h. es gibt starken Rauch. Die unvollständige Verbrennung bedeutet zweitens einen im ganzen mäßigen, berechenbaren Vorgang. Deshalb war die allgemeine Benutzung des Schieß-



pulvers in Metallrohren von Anfang an ungefährlich, auch die schnelle Wiederholung möglich.

Die wesentlichen Merkmale des gehärteten, gekörnten Gemenges, welches allgemein gebraucht wird, sind: das spezifische Gewicht ist meistens so groß, daß das Pulver im Wasser untersinkt. Die Farbe ist schiefergrau, nicht etwa schwarz. Schwarze Farbe bedeutet entweder Feuchtigkeit oder zuviel Kohlenstoff.

Erst nach geraumer Zeit wird das Pulver von Wasser angegriffen, so daß Salpeter in Lösung geht. Auch mechanisch bietet es einigen Widerstand. Die Körner knirschen beim Drücken und färben nicht ab trotz des Kohlenstoffgehaltes.

Von den Atmosphärilien wird das Pulver nicht verändert, abgesehen davon, daß es etwas Feuchtigkeit aufnimmt. Dieses darf nur wenig sein und muß durch Trocknen wieder entfernt werden, wenn die Wirkung gleichbleiben soll. Bereits bei 5 % Wasseraufnahme ist durch Trocknen keine völlige Wiederherstellung zu bewirken, weil dann Salpeter allmählich auswittert.

Erhitzen auf niedere Temperatur ist ohne Einfluß auf Schwarzpulver. Auch durch brennende Gase wird die Entzündung nicht sofort herbeigeführt. Dagegen ist sie durch glühende Körper (Lunte) leicht zu bewirken.

Sie tritt bei 300° ein und gibt starken Rauch. Gegen Stoß und Schlag ist das Schwarzpulver wenig empfindlich, wenn man mit Knallquecksilber und mit gewissen Sprengstoffen vergleicht. Natürlich tritt Entzündung durch Stoß oder Schlag ein, wenn die erforderliche Temperatur erreicht ist, namentlich bei dünner Schicht, also bei großer Fallhöhe und genügend schwerem Gewicht, mit anderen Worten, wenn durch den Stoß eine Temperatur von 300° erzielt wird.

Im ganzen aber sind Knallquecksilber und Schwarzpulver als Anfang und Ende derjenigen Reihe anzusehen, welche alle in Betracht kommenden Stoffe nach dem Grade der Empfindlichkeit gegen Stoß umfaßt.

Was die so oder so eingeleitete Verbrennung betrifft, so ist dabei dreierlei von Bedeutung:

1. die eintretende Gasbildung,
2. die Erhitzung der Gase,
3. die Zeitdauer des Vorganges.

1. Die Menge der bei Verbrennung des Pulvers entstehenden Gase ergibt sich aus der Gleichung. 1 g Pulver von etwa 1 ccm Volumen bildet danach ungefähr 0,43 g Gase und 0,57 g Rückstand.

Das Volumen entwickelter Gase beträgt im Durchschnitt 280 ccm

bei 0° und 760 mm Druck. Man hat also eine Ausdehnung von 1 auf 280, alles auf gleiche Temperatur bezogen, obwohl nicht die Hälfte der Masse in Gase übergeht.

Der Rückstand, welcher als feinverteilte Masse von den Gasen getragen wird und die Erscheinung des Rauches gibt, hat auf dieses Raumverhältnis keinen wesentlichen Einfluß.

2. Die Explosionstemperatur ist 1800—2200°. Infolgedessen wird natürlich die Ausdehnung eine bedeutend größere, so daß man beim Schießen mit Schwarzpulver im allgemeinen mit einem Gasdruck von 3500 Atmosphären in den Gewehren rechnet. Dieser Druck ist es, welcher das Geschoß treibt, und welchen die Gewehre auszuhalten haben.

3. Die Zeitdauer ist dabei sehr wesentlich. Da man bleierne Geschosse neben das Pulver legt, so muß man sich fragen: Wie lange wirkt denn eine Temperatur von etwa 2000°? Dieselbe Frage ist bezüglich des Gasdrucks wesentlich für die Gewehrläufe und Geschützrohre, in denen man den Vorgang bewirkt. Denn dieser Gasdruck ist ja das 40fache von dem der flüssigen Kohlensäure bei mittlerer Temperatur.

Nun! Das Schießpulver verbrennt so schnell, daß nicht einmal Papier, welches als Unterlage dient, entzündet wird, auch die Patronenhülse unbeschädigt bleibt. Die Zeitdauer berechnet sich für 1 kg Schießpulver auf etwa $^1/_{50}$ Sekunde. Daran liegt es, daß die hohe Temperatur der Verbrennung keine Wirkung auf die Gewehre ausübt. Man kann sich leicht überzeugen, daß der Zeitunterschied bei all diesen Dingen wesentlich ist.

Mit einem brennenden Zündholz kann man den Zündkopf eines anderen wiederholt bestreichen, ohne ihn zu entzünden. Die Entzündung tritt aber ein, wenn man die Flamme eine gewisse Zeit hindurch wirken läßt.

Ebenso steht es mit solchen Gemengen; man findet, daß ganz ähnliche Gemenge, wenn sie langsamer abbrennen, die Metalle nicht allein angreifen, sondern zum Schmelzen bringen.

Das sehr ähnliche Gemenge, welches als sogenannter „Schnellfluß“ mit ganz anderer Wirkung benutzt wird und z. B. eine Silbermünze zu einem Regulus schmelzen macht, beweist dies. Es besteht aus drei Teilen Kalisalpeter, einem Teil Schwefel und einem Teil Sägemehl. Das Silber schmilzt bei 954°; es gehört also keine sehr hohe Temperatur, aber wohl eine gewisse Dauer dazu, um den Regulus zu bilden.

Von einer derartigen Wirkung darf bei Anwendung des Schießpulvers nichts zu bemerken sein. Also: Gasbildung und Ausdehnung

der Gase durch Hitze einerseits, Schnelligkeit des Vorgangs anderseits gehören notwendig dazu, wenn ein Schießpulver überhaupt richtig wirken soll und in Metallrohren zu benutzen ist.

Außerdem ist Bedingung, daß weder das Schießpulver selbst noch die entstehenden Verbrennungsprodukte viel chemischen Einfluß auf diese Metallrohre ausüben. Gewehrläufe und Geschützrohre würden alsbald unbrauchbar werden, wenn dies in merklicher Weise stattfände, obwohl es nicht ganz zu vermeiden ist.

Das gewöhnliche, die Metalle nicht erheblich angreifende Schießpulver liefert nach der aufgestellten Gleichung nur eine Substanz bei der Verbrennung, die auf Metalle einwirkt, nämlich dreifach Schwefelkalium. Die Gleichung ist aber, wie erwähnt, nicht ganz zutreffend, weil „Kohle" etwas Unbestimmtes ist. In der Tat findet man unter den Gasen auch Schwefelwasserstoff, als Beweis, daß der Schwefel zum Teil in diese Form übergeht.

Im Rückstand befindet sich der Schwefel außer als Sulfat auch noch als Thiosulfat; es bleibt also wenig für Schwefelkalium, und da dieses erst einwirkt, wenn Wasser zutritt, so ist es wesentlich, daß die Hauptmenge des Rückstandes trocken fortgeschleudert wird.

Immerhin muß man nach dem Gebrauche „putzen", damit nicht die verbleibenden Reste Wasser anziehen und dann allmählich einwirken.

Was die Gase betrifft, so besteht die Hauptmenge aus Stickstoff und Kohlensäure, welche keinerlei Einwirkung haben. Daneben führt aber schon die Gleichung Kohlenoxyd an, und kommt außerdem, wie eben hinzugefügt, Schwefelwasserstoff vor. Diese beiden können die Menschen belästigen, ja sogar schädigen, wenn sie sich in engen Räumen ansammeln.

Bei Sprengarbeiten kann dies in Betracht kommen, beim Schießen um so weniger, als die Pulvergase eine schnelle Bewegung haben und nach oben geführt werden.

Auf das Metall der Gewehre usw. haben die Gase keine bemerkliche Einwirkung.

Aus dieser Erörterung geht hervor, daß die Brauchbarkeit eines Schießmittels von vielen Umständen abhängt. Es kommt durchaus nicht bloß darauf an, daß die Substanz sich mit Heftigkeit zersetzt und Gase liefert, wie etwa Chlorstickstoff, sondern es fragt sich, ob man den Vorgang regeln und beherrschen kann, sowie ob er nicht schädlich wirkt. Mit Recht rühmt man daher die Erfindung des Schießpulvers als eine der größten. Sie hat jedenfalls eine lange Vorgeschichte, und zwar so, daß sich das Schießpulver aus dem „griechischen Feuer" ent-

wickelte, und daß man es lange benutzte, bevor seine treibende Kraft erkannt wurde.

Die Ausnutzung dieser Kraft und die Erfindung von Schießwaffen ist daher der wesentliche Schritt gewesen; diesen Schritt scheint der Mönch Berthold Schwarz zu Freiburg i. B. zuerst getan zu haben, etwa im Jahre 1313, also jedenfalls vor nun bald 600 Jahren[1]).

Obwohl seitdem für viele Zwecke andere Schießmittel an Stelle des Schwarzpulvers getreten sind, behält das letztere doch die näher anzugebende Bedeutung als Schießmittel und außerdem als Sprengpulver. Es ist das Muster für alle, was Methode und Apparate betrifft.

Darstellung. Die große Rolle, welche der Salpeter bei der Darstellung von Schwarzpulver spielt, ergibt sich aus folgenden Zahlen.

Jagdpulver enthält etwa:

75 % Kalisalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Faulbaumkohle.

Sprengpulver enthält zuweilen einen geringeren Prozentsatz, so z. B.:

65 % Kalisalpeter,
15 „ Schwefel,
20 „ Buchenkohle
(Köln-Rottweil).

Sprengsalpeter enthält:

75 % Natronsalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Steinkohle
(Köln-Rottweil).

Für andere Schießmittel, Zündmittel und Sprengstoffe werden entsprechende, aus Salpeter herzustellende Mengen freier Säure gebraucht. Man begreift daher, daß ein Land in große Verlegenheit kommt, wenn es keinen Salpeter hat.

In auffallender Weise geschah dies zur Zeit der ersten französischen Republik, da man mit allen anderen Staaten Europas in Streit geriet und die Zufuhr indischen Salpeters abgeschnitten wurde, so daß man kein Schießpulver machen konnte.

Nachdem man eben im Jahre 1794 den Chemiker Lavoisier hingerichtet hatte mit der Erklärung, daß man keine Gelehrten mehr brauche, wandte man sich in dieser Not sofort wieder an die Wissenschaft, und es war der Chemiker Monge, welcher darauf hinwies,

---

[1]) Vgl. Gutmann, „Das älteste Dokument zur Geschichte des Schießpulvers". Zeitschrift für angewandte Chemie 1904, 1062.

daß man auch im Inlande Salpeter an den Wänden der Ställe, der Keller usw. finde, welcher aus Harn entsteht.

Darauf entstand das Staatsmonopol in Frankreich, welches oben erwähnt wurde, und die Einrichtung der „salpetrières“, d. h. Salpeterplantagen.

Der Salpeter ist also das erste, dessen man für die Darstellung von Schwarzpulver bedarf. Der Unterschied zwischen Kalium- und Natriumsalz im Verhalten zu Wasser entscheidet in allen wichtigen Fällen zugunsten des Kalisalpeters. Obwohl Kalisalz besonders hergestellt werden muß und natürlich teurer wird, findet es für alle besseren Schießpulver Verwendung.

Dieser Kalisalpeter wiederum ist, wie erwähnt, sorgfältig auf seine Beschaffenheit zu prüfen; 15 g, in Wasser gelöst, dürfen keine Trübung mit Silbernitrat geben, also keine erhebliche Menge von Chloriden enthalten.

Außerdem ist neuerdings das Perchlorat besonders beachtet, weil es vielleicht zu Explosionen im Betriebe der Fabriken Veranlassung gegeben hat. Es kann im Natronsalpeter bis zu 0,8 % ausmachen, im Kalisalpeter nicht viel mehr als 0,4 % und läßt sich durch Umkristallisieren auf ein Minimum bringen.

Die beiden anderen Rohstoffe für Schwarzpulver sind Schwefel und sogenannte Kohle.

Schwefel. Obwohl sich Schwefelblumen wegen ihrer Feinheit eignen würden, sind doch die früher erwähnten Verunreinigungen derselben — schweflige Säure bzw. Schwefelsäure — in einem Schießmittel und Sprengstoff zu bedenklich. Also kommt nur reiner Stangenschwefel in Betracht, der, wie die anderen Rohstoffe, ganz fein zu pulvern ist.

Die Kohle für Schwarzpulver usw. ist meistens ein Verkohlungsprodukt von Holz, welches etwa 80 % Kohlenstoff enthält; nur selten kann Steinkohle oder Braunkohle benutzt werden. Die Steinkohlen sind meistens zu dicht und deshalb zu schwer entzündlich; Braunkohle ist sehr ungleich in der Zusammensetzung und wird ausnahmsweise für Sprengpulver benutzt.

Die Ungleichheit der Zusammensetzung ist es, welche auch die meisten, für andere Zwecke hergestellten Holzkohlen ausschließt. Das gewöhnliche Holz ist aus deutlich erkennbaren Jahresringen zusammengesetzt, hat ungleichen Aschengehalt usw.; es liefert aus Ringen bestehende Kohle mit Zwischenlagen. So liefert z. B. Nadelholz ungleiche Kohle

Man sucht also weiche Hölzer von möglichst gleichförmigem Gewebe aus und befreit sie vor der Verkohlung von der Rinde. Am besten eignet sich bei uns

1. Faulbaum (Rhamnus frangula),
2. Erlenholz.

Anderswo kommen auch stark ausgebildete Stengel von Hanf zur Anwendung, immer möglichst gleichmäßiges, weiches Holz.

Ebenso wichtig wie die Art des Holzes ist die Art der Verkohlung. Dabei muß „poröse" Kohle entstehen, also dafür gesorgt werden, daß die teerartigen Stoffe, welche bei Verkohlung des Holzes auftreten, vollständig entfernt werden. Im übrigen wird die Kohle um so poröser und leichter entzündlich, je niedriger die Verkohlungstemperatur ist.

Die letztere kann sehr verschieden sein. Schon bei 260—280° wird das Holz braun, indem es Zersetzungsprodukte abgibt. Dies geht fort bis über 1000 und 1500°; erst beim Schmelzpunkte des Platins bleibt ein ganz schwarzes Produkt, welches sich nicht mehr verändert und fast nur aus Kohlenstoff besteht.

Die ersten „Kohlen", d. h. ein gebräuntes, mäßig zersetztes Holz, entzünden sich schon bei 340—360°, die letzten erst beim Schmelzpunkte des Kupfers. Also die Temperatur der Entzündung hängt ab von derjenigen der Verkohlung. Weder die ersten noch die letzten sind zu gebrauchen, sondern die dazwischen liegenden, und zwar die bei 270—330° erhaltenen sogenannten „Rotkohlen". Diese sind äußerlich daran zu erkennen, daß sie rötlichbraun erscheinen und ebenso auf Papier abfärben. Sie geben an Alkali noch unter Braunfärbung ab.

Außerdem braucht man die bei mindestens 340° entstehenden „Schwarzkohlen", also die bei immer noch mäßiger Temperatur entstandenen „Kohlen", welche schwarz abfärben. Beide sind noch so porös, daß sie sich unter Umständen durch starke Absorption des Luftsauerstoffs selbst entzünden. Dagegen sind Vorkehrungen leicht zu treffen.

Für die Darstellung gibt folgendes die besten Anhaltspunkte. zndem das Holz verkohlt, verliert es bedeutend an Gewicht; indem I. B. die Zellulose, d. i. der Hauptbestandteil des Holzes, eine Kohle von 80 % Kohlenstoff liefert, bilden sich viel Destillationsprodukte. Es bleiben von 100 Teilen Holz etwa 29 Teile solcher Kohle, indem etwa 71 % als flüchtige Produkte entweichen. Diese 29 % Kohle geben dann im Vergleich mit der Zellulose, aus der sie entstanden sind, ungefähr folgendes Bild der Zusammensetzung.

	Holz (100)	Kohle (29) mit 80 % Kohlenstoff
Kohlenstoff . .	43 %	80 %
Wasserstoff . .	6 „	4 „
Sauerstoff . . .	50 „	15 „
Asche	1 „	1 „

Der Wasserstoff vermindert sich also bei der mäßigen Verkohlung nicht so sehr; es geht aber viel Sauerstoff fort, und diese Kohle ist gut zu brauchen. Deshalb hält man sich an die erfahrungsmäßig festgestellte Ausbeute.

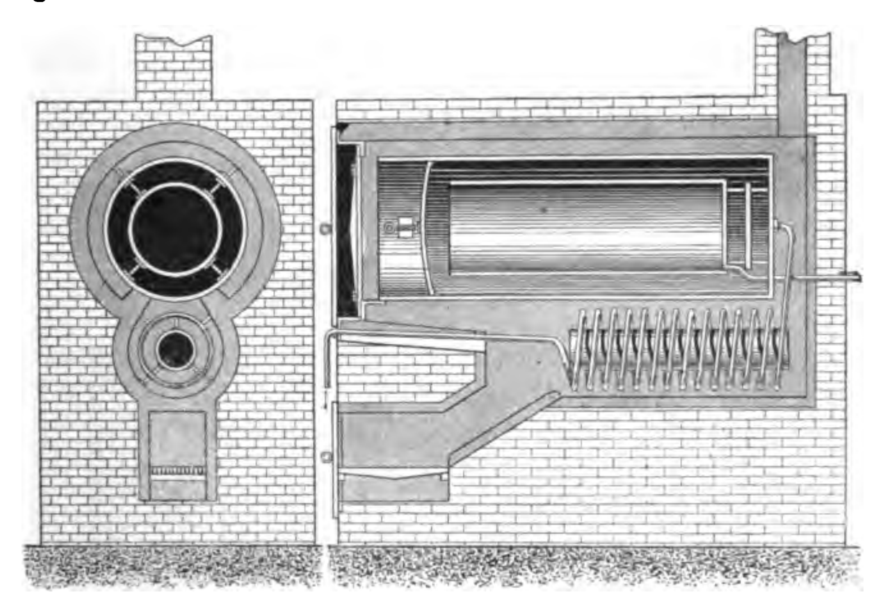


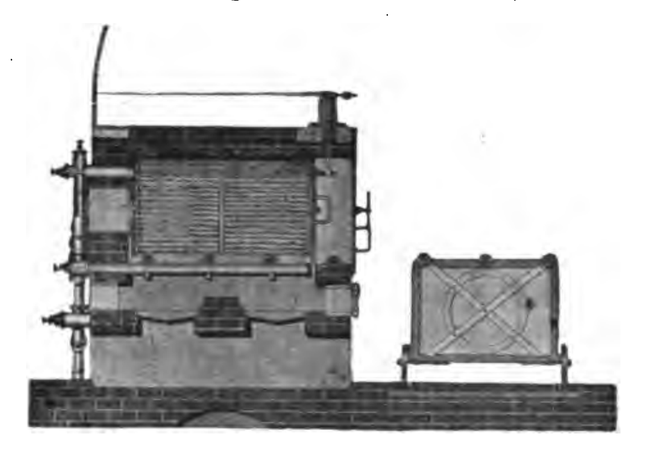
Fig. 53. Darstellung von Pulverkohle durch überhitzten Dampf.

Die Einrichtungen werden so getroffen, daß bei der Verkohlung regelmäßig die für die herzustellende Pulversorte brauchbare Kohle entsteht, also wenn es sich um Herstellung normalen Schwarzpulvers handelt, eine Kohle von 80 % Kohlenstoff. Diese wiederum entsteht erfahrungsmäßig aus Faulbaumholz, wenn der Verkohlungsprozeß 29 % liefert. Entstehen nun ausnahmsweise nur 28 oder 30 %, so lassen sich diese Unregelmäßigkeiten dadurch ausgleichen, daß man die verschiedenen Produkte so miteinander vermischt, daß im ganzen 29 Teile Kohle immer 100 Teilen Holz entsprechen.

Wird aber der Verkohlungsprozeß erheblich weiter getrieben, so daß aus 100 Teilen Holz nur 25 Teile Kohle erhalten werden, so ist die Zusammensetzung dieser Kohle die einer wesentlich anderen Sorte.

Ebenso kann man viel weniger verkohlen und erkennt dies an dem Ergebnis, daß mehr als 30 Teile aus 100 Teilen Holz erhalten werden.

Die Apparate, die zur Verkohlung dienen, sind eiserne Zylinder. Natürlich ist nicht an Verkohlung in Meilern, Gruben oder Öfen, die sonst bei Herstellung von Holzkohle dienen, zu denken, weil dabei zu



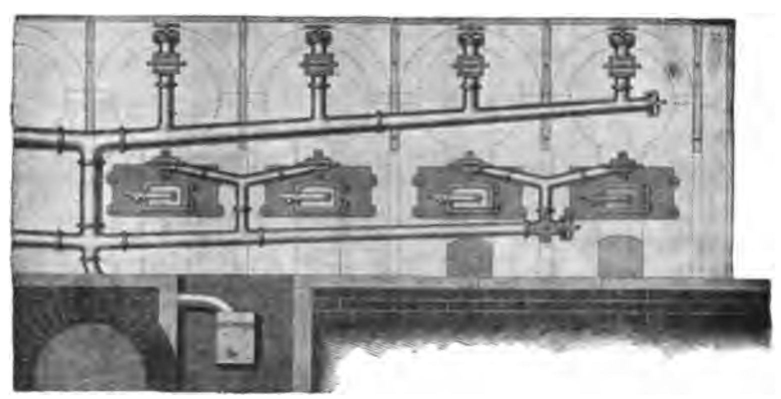


Fig. 54. Darstellung von Pulverkohle in Zylindern mit Einsatz.

leicht Verunreinigungen hineinkommen. Die besonders hergestellten Zylinder sind mit Ableitung für die Gase zu versehen, und diese Ableitung ist lebhaft zu machen, damit kein Absatz von teerigen Destillationsprodukten auf der Kohle stattfindet.

Einigermaßen kann man die Gleichmäßigkeit des Produktes dadurch erzielen, daß man die Temperatur bei der Verkohlung mißt. Dann ist mit überhitztem Dampf von bestimmter Spannung zu arbeiten. Der Spannung entspricht eine gewisse Temperatur:

270—330° für Rotkohlen,
340—400° für Schwarzkohlen.

Der Dampf, der durch ein Schlangenrohr zutritt, wird überhitzt, indem das Rohr glühend gemacht wird, wie die vorstehende Fig. 53 ergibt.

Es ist im Prinzip wichtig, daß man in dieser Weise arbeiten und die Temperatur in Zahlen ausdrücken kann. Die Praxis aber hat mehr Vertrauen zur Beurteilung des Verkohlungsgrades nach dem Gewichtsverhältnis von Holz und Kohle.

Üblich ist es daher, mit direktem Feuer zu heizen, aber dieses immer gleichmäßig zu regeln.

Dazu hat man Zylinder von Eisenblech, die einen ebenfalls zylindrisch aus Eisenstäben hergerichteten, aber drehbaren Einsatz haben. Dieser einzusetzende Korb wird mit vollkommen trockenem, gleichmäßig geschnittenen Holz beschickt und in langsame Umdrehung versetzt, während die immer gleich bewirkte Feuerung zur Geltung kommt.

Die Ableitung aller Produkte der trockenen Destillation erfolgt durch ein Rohrsystem, welches in allen Teilen Neigung nach unten hat. Infolgedessen fließen alle teerartigen Produkte langsam zu der unten angebrachten Wasserabsperrung, während die Gase frei zirkulieren. Diese werden den einzelnen Feuerungen zugeführt und verbrannt. Dadurch bewirkt man, daß sie fortwährend absorbiert und rasch von der Kohle abgesaugt werden.

Solche Zylinder sind mit der zugehörigen Einrichtung in Fig. 54 abgebildet.

Die so gewonnene Kohle ist in frischem Zustande selbstentzündlich. Es fragt sich also, worauf dies beruht, und wie man es verhindert.

Die Entzündung kommt zustande, weil die absichtlich sehr porös hergestellte Kohle stark absorbierend auf den Sauerstoff wirkt, so daß Erhitzung eintritt, welche die warme Kohle schließlich zum Brennen bringen kann. Man verhindert dies, indem man die Luft nicht ohne Beschränkung zutreten läßt. Deshalb werden die Kohlen zuerst in eiserne Behälter mit lose schließenden Deckeln gefüllt. Die Luft tritt dann nur mäßig zu. Nach einigen Tagen ist alles erkaltet, und man kann die Kohle pulverisieren, ohne Entzündung zu befürchten.

Die Vorzüge, welche Kalisalpeter vor Natronsalpeter und besonders hergestellte Holzkohle vor natürlichen Kohlen hat, schließen die Benutzung von Natronsalz und Naturkohle nicht ganz aus. Für den sogenannten »brennbaren Salpeter«, der als Sprengpulver dient, wird häufig Natronsalpeter und neben Holzkohle auch Braun- oder Steinkohle benutzt.

Ebenso gelten die weiter anzuführenden Feinheiten der Fabrikation wesentlich für Schießpulver, weniger für Sprengpulver. Diese im Laufe der Zeit sehr ausgebildeten und für andere Betriebe maßgebend gewordenen Feinheiten betreffen zunächst das Pulverisieren. Die Materialien für Schießpulver, also Salpeter, Schwefel und Kohle, sind in mehlfeine, zwischen den Fingern nicht mehr fühlbare Pulver zu verwandeln, und zwar meistens einzeln, weil z. B. Kohle und Salpeter durch Reibung und Stoß zur Entzündung gebracht werden können.

Das Pulverisieren geschieht in der Technik weder mit Reibschalen noch mit ähnlichen Hilfsmitteln der Apotheken, sondern mit besonderen Apparaten, den »Pulverisiertrommeln«. Diese sind zwar verschieden, je nachdem man die Rohstoffe für Schießpulver oder für

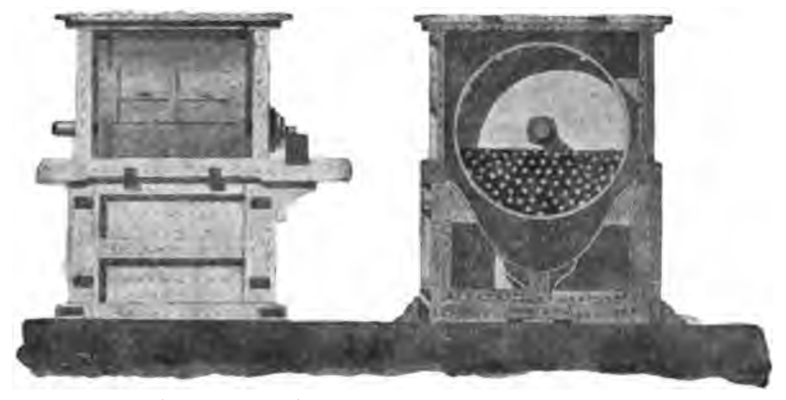


Fig. 55. Pulverisiertrommel mit Kohle und Bronzekugeln.

andere Produkte, wie Zündwaren und Tonwaren, zu zerkleinern hat. Ihre Einrichtung richtet sich nach der Beschaffenheit der Rohstoffe und der Art des Gebrauchs, aber sie haben alle den Vorzug, während der Arbeit verschlossen zu sein. Dadurch vermeidet man die Verluste an Material und die damit verbundene Belästigung durch Staub.

Die für Kohle, Schwefel und Salpeter gewöhnlich benutzten Trommeln sind von Holz, leicht drehbar hergerichtet und im Innern wie folgt beschaffen: in gewissen Abständen ist die mit Leder bespannte Innenwand durch Holzleisten unterbrochen, damit die zu pulvernden Stoffe nicht an der Wand schieben, sondern eine unregelmäßige Bewegung erhalten, wenn die Trommel sich dreht.

Mit diesen Stoffen werden Bronzekugeln von etwa 8 mm Durchmesser eingetragen, welche die Arbeit des Zerkleinerns verrichten, wie die Fig. 55 erkennen läßt.

Erst wenn dies vollständig erreicht ist, d. h. wenn Salpeter, Schwefel

und Kohle einzeln zu mehlfeinen, zwischen den Fingern nicht mehr fühlbaren Pulvern zermahlen sind, folgt das Vermengen derselben. Der sogenannte Pulversatz ist das zunächst hergestellte, ebenfalls mehlfeine Gemenge. Das Vermengen geschieht in Mengtrommeln, welche sich von den Pulverisiertrommeln erstens dadurch unterscheiden, daß sie keine vorspringenden Leisten haben, also bei dem Umlaufen keine Stöße geben.

In diesen Trommeln, die aus Leder hergestellt sind, werden zweitens an Stelle der Bronzekugeln solche aus hartem Holze (amerikanisches Pockholz) angewendet, weil die Bronzekugeln unter Umständen splittern und Funken geben könnten.

Wenn das Gemenge mit solchen Holzkugeln etwa drei Stunden umgelaufen ist und etwa zehn Umdrehungen in der Minute gemacht wurden, ist der »Satz« fertig.

Dieses Gemenge ist in der ersten Zeit als solches benutzt worden; es besitzt aber verhältnismäßig ungünstige Eigenschaften. Zunächst wird es in unnötig leichter Weise entzündet. Ferner ist es spezifisch leicht und nimmt daher viel Raum ein. Endlich färbt es deutlich ab und zerlegt sich, wie ein loses Gemenge z. B. bei längerem Transporte durch die rüttelnde Bewegung infolge der Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes der Gemengteile.

Da nun von dem Schießpulver mit größter Strenge zu fordern ist, daß es in seiner Zusammensetzung und damit in seinen Eigenschaften konstant bleibt, so war hier zuerst die Aufgabe gestellt, ein Gemenge unveränderlich zu machen. Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verdichten und Körnen des losen Gemenges. Dadurch kommen wir zu zwei Operationen, welche als solche durchaus nicht ungefährlich sind, aber bei richtiger Ausführung das Produkt wesentlich zuverlässiger machen. Diese Operationen sind typisch in der Ausführung und typisch insofern, als überhaupt bei Explosivstoffen zuweilen gefährliche Arbeiten zu vollziehen sind, damit das Produkt weniger gefährlich wird.

Die Verdichtung, d. h. das Zusammenpressen der lockeren Masse mit dem Erfolge, daß die Gewichtseinheit auf ein erheblich kleineres Volumen mit größerem spezifischen Gewicht gebracht wird, ist nur deshalb möglich, weil die Kohle porös ist.

Man preßt also Salpeter und Schwefel in die Kohle hinein, mit um so besserem Erfolge, je poröser dieses letztere Material ist.

Dazu bedient man sich bestimmt konstrüierter Walzen und hydraulischer Pressen. Die Walzen, auch »Läufer« genannt, bestehen aus Bronze; sie sind viele Zentner schwer und derart zu zweien verbunden,

daß sie eine zwangläufige Bewegung machen, wenn die Pulvermasse, die etwas angefeuchtet wird, in gewisser Höhe als gleichmäßige Schicht auf bronzener Laufbühne darunter liegt. Die etwas angefeuchtete Masse wird dann nicht nur gepreßt, sondern auch geschoben und geknetet, wobei Funken nicht ausgeschlossen sind.

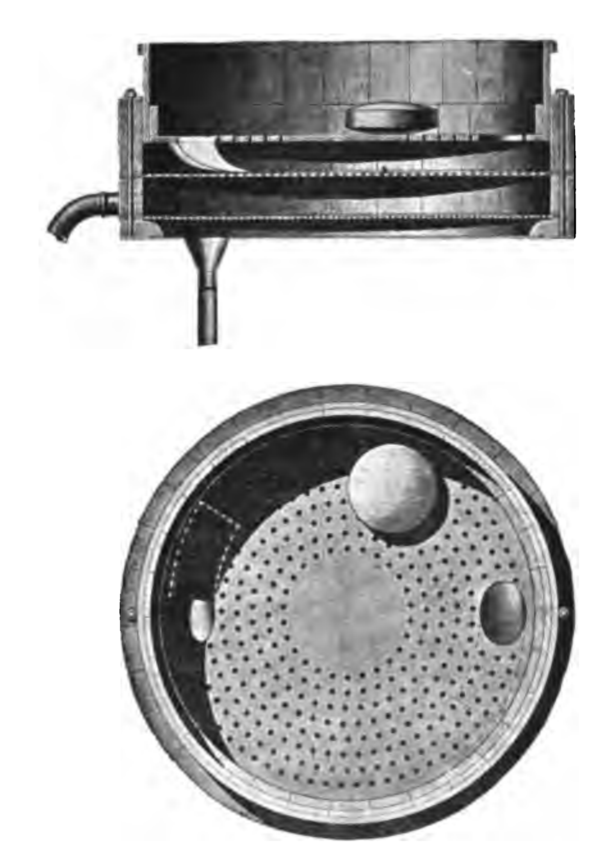


Fig. 56. Siebtrommel für Pulver.

Allerdings kann man das Gemenge feucht aufbringen. Es wird aber trocken durch die Arbeit, und diese Arbeit ist unbedingt gefährlich. Wir werden daher sehen, daß die Gefahr vermieden wird durch die Bauart der Gebäude und die Art des Betriebes.

Es entstehen zunächst ungleichförmige, aber dichte Massen, welche wieder gebrochen werden, um alsdann, zwischen Bronze- oder Kautschukplatten geschichtet, noch dem Drucke starker, hydraulischer Pressen ausgesetzt zu werden. So erhält man Pulverkuchen von 1—2 cm Dicke,

welche das Aussehen und beinahe die Härte des Tonschiefers haben, vom spezifischen Gewicht 1,6.

Darauf folgt das Körnen dieser Platten. Man kann zur Herstellung des Pulverkorns Walzen benutzen, die mit Riffeln und Zähnen besetzt sind. Dann sind etwa drei Walzenpaare übereinander angeordnet. Die Platten aus gepreßtem Pulver werden zwischen den beiden obersten Walzen in grobe Stücke zerbrochen, welche zwischen den folgenden Walzenpaaren weiter zerkleinert und bis auf die erforderliche Größe gebracht werden. Schließlich wird der entstandene Pulverstaub abgesiebt.

Im Betriebe der Pulverfabriken haben sich aber besondere Apparate herausgebildet, welche die Formung des Pulverkorns durch eine einzige und charakteristische Operation herbeiführen.

Gewöhnlich geschieht dies durch Siebtrommeln, die in drehende und stoßende Bewegung gesetzt werden.

Solche Trommel hat im Innern mehrere Siebe, nämlich:

1. ein Schrotsieb, d. h. eine in runden, hölzernen Rahmen eingesetzte Scheibe aus durchlochtem Kupfer- oder Messingblech. Auf diesem Siebe werden die Pulverkuchen mit linsenförmigen Scheiben aus hartem Holz hin und her bewegt, so daß sie zu grobem Schrot zerstoßen werden.

2. Darunter liegt ein Kornsieb, d. h. ein in runden, hölzernen Rahmen eingespanntes Pergamentblatt, dessen Löcher genau die Korngröße bestimmen und die Körner durchlassen.

An dem oberen, dem Schrotsiebe, sind zwei Blechrinnen angebracht, die von der Peripherie nach unten, beinahe bis auf das Kornsieb gehen. Diese Rinnen sind so geformt, daß sie wie Schaufeln wirken, wenn die Trommel in Bewegung gesetzt wird. Infolgedessen werden Stücke, die über Korngröße sind, wieder nach oben geworfen und dort weiter zerstoßen. Nur Stücke von richtiger Korngröße gehen durch und fallen

3. auf ein Staubsieb, welches sie vom Staub, d. h. von feineren Teilen befreit. Dieser aus den Trommeln abgeleitete Staub geht in die Pressen zurück.

An der Körnmaschine ist also wesentlich: erstens die Einrichtung der einzelnen Siebtrommel und zweitens der Art der Bewegung dieser Trommeln, wodurch die Zerkleinerung der harten Kuchen und die Aussonderung von Körnern bestimmter Größe bewirkt wird. Fig. 56 zeigt die Einrichtung der Siebtrommel.

Die Art der Bewegung ist durch Fig. 57 veranschaulicht.

Dadurch können im ganzen ziemlich verschiedene Korngrößen erzielt werden. In dieser Körnung liegt eins der Mittel, die Art des

Abbrennens und damit die Wirkung verschieden zu machen. Solcher Mittel, die für die Benutzung als Sprengpulver und Schießpulver in Betracht kommen, gibt es im ganzen drei: 1. Änderung des Mengenverhältnisses von Salpeter, Schwefel und Kohle, 2. Auswahl der Kohle und 3. die Körnung.

Um ein verhältnismäßig schnell brennendes Pulver zu erhalten, erhöht man die Menge des Salpeters etwas über das angegebene Normalmaß, und um ein leicht zündendes Pulver zu erhalten, wählt man Rotkohlen, die schwach verkohlt sind.

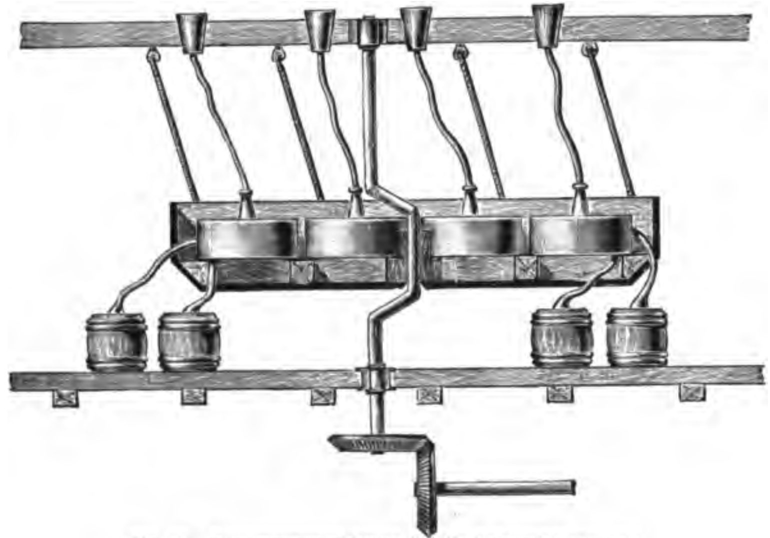


Fig. 57. Bewegungsvorrichtung für die Pulversiebtrommeln.

Dazu kommt nun der Unterschied in der Korngröße. Jedes Korn brennt von einem Punkte seiner Peripherie, an dem die Entzündung eintritt, bis zum entgegengesetzten in einer gewissen Zeit; dann überträgt sich die Entzündung auf das nächste, und zwar um so langsamer, je größer das Korn ist.

Allerdings ist es bei dem Schwarzpulver nicht gelungen, dies gesetzmäßig zu machen, wie später bei dem gelatinierten Schießwollpulver hervorzuheben ist. Man kann hier noch nicht sagen, daß die Zeitdauer der Verbrennung der Größe des Korns proportional sei.

Immerhin aber besteht ein Unterschied. Feinkörniges und schnell brennendes Pulver wird hauptsächlich für Jagdzwecke gebraucht, grobes und langsam brennendes für Sprengarbeiten. Also ist die Korngröße nicht etwas Äußerliches, sondern für die Verwendung Wesentliches.

Um nun dem so in gewisser Form gebildeten Pulverkorn seine Größe zu erhalten, findet noch das Polieren statt. Um die Körner von allem Staub zu befreien sowie die Oberfläche zu glätten und etwas zu härten, reibt man sie aneinander ab, so daß der Staub in die Poren gedrückt wird und jedes Korn eine gehärtete Schale bekommt wie ein Ei.

Zu diesem Zwecke bringt man etwa 250 kg in eine glatte Trommel, die weder Leisten hat noch mit Kugeln von Metall oder Holz beschickt wird, und läßt sie einige Stunden umlaufen, so daß sich die Körner aneinander abreiben.

Auch hat man dabei wohl Graphit zugesetzt, was leicht zu erkennen ist, weil die Körner dann — aus diesem Grunde — abfärben. Der Zusatz ist hier unnütz, mehr auf Täuschung — durch die mattglänzende Oberfläche — abgesehen. Er findet aber aus bestimmten Gründen bei dem Nitrozellulosepulver neuerdings wieder Anwendung.

Außer dem gekörnten Pulver kommen auch größere Stücke in Gebrauch, besonders wenn es sich um starke Ladungen handelt, für große Geschütze. Ein Beispiel dafür gibt das »prismatische Pulver«, d. h. aus Pulver hergestellte, sechsseitige Prismen, die mehrere, z. B. sieben, durch Bohrung hergestellte Kanäle haben. Diese Kanäle passen, wie die Stücke selbst, genau aufeinander, so daß den Pulvergasen lauter Kanäle in der Längsrichtung des Geschützrohres geboten werden. Solches Prisma wiegt z. B. 29 g. 2000 Stück im Gewicht von 58 kg können in eine Blechbüchse, d. i. Metallpatrone, leicht geladen werden. Die Folge der Entwicklung der Pulvergase in einer bestimmten Richtung ist, daß der Rückstoß ein regelmäßiger ist, und dies ist bei Bedienung der Geschütze von Bedeutung. Außerdem erfolgt die Zündung schneller durch die ganze Masse der Ladung. Dies ist wesentlich, weil die Mengen einzelner Ladungen noch weit über 58 kg hinausgehen und daher Pulver unverbrannt fortgeschleudert wird, wenn die Zündung nicht schnell genug durch die ganze Masse erfolgt. Die großen Stücke würden zu langsam übertragen, wenn sie nicht durchlöchert wären.

Die Herstellung dieser Prismen geschieht unter Anwendung von Formen, und zwar in besonders hergerichteten Pressen. In einem metallenen Preßtische sind Hohlräume von prismatischer Form gelassen, und diese werden mit losem Pulver beschickt; dann kommen Stempel in Bewegung von oben und von unten. Indem die Stempel vorrücken und die in denselben beweglichen Stifte so weit vorgehen, daß sie sich berühren, werden Prismen mit Durchbohrungen hergestellt, die ungefähr ein Drittel der Höhe des Hohlraumes haben. Das fertige Preß-

stück wird dann auf den Tisch gehoben, indem der obere Stempel zurückweicht und der untere weiter vorrückt. Die Art der Füllung der Hohlräume mit losem Pulver und andere Einzelheiten ergibt die Fig. 58. Hierbei sieht man klar vor Augen, daß die Verdichtung auf etwa ein Drittel erfolgt; auch daß die Masse sich durch Druck verbindet.

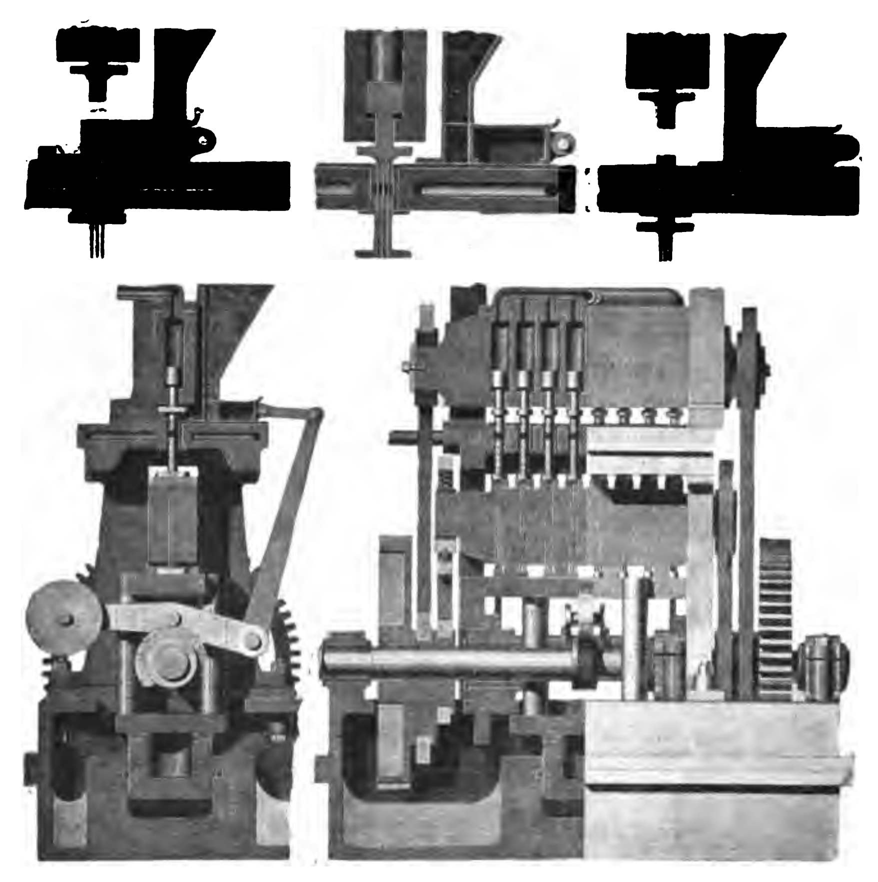


Fig. 58. Herstellung von prismatischem Pulver.

Außerdem ist das Prinzip, bei großen Mengen der Ladung gewisse Kanäle für die entstehenden Gase zu schaffen, bestimmend geworden für die Formgebung bei Nitrozellulosepulver, wie besonders in dem »Röhrenpulver« hervortritt.

Anwendungen der aus Salpeter, Schwefel und Kohle bestehenden Pulver.

Seitdem sich das gleich näher zu besprechende Pulver aus Schieß-

baumwolle eingeführt hat, ist der Gebrauch des Schwarzpulvers für militärische Zwecke gering geworden.

Bei uns dient es noch erstens als Jagdpulver, zweitens für Zündschnüre, durch welche die Sprengmittel zur Wirkung gebracht werden, sowie für Feuerwerk und drittens für gewisse Militärzwecke, z. B. zum Füllen von Schrapnells und in Form des prismatischen Pulvers für Böller.

Auch in den Patronen mit Pulver aus Schießbaumwolle wird häufig eine kleine Menge von Schwarzpulver aufgelegt, weil das letztere

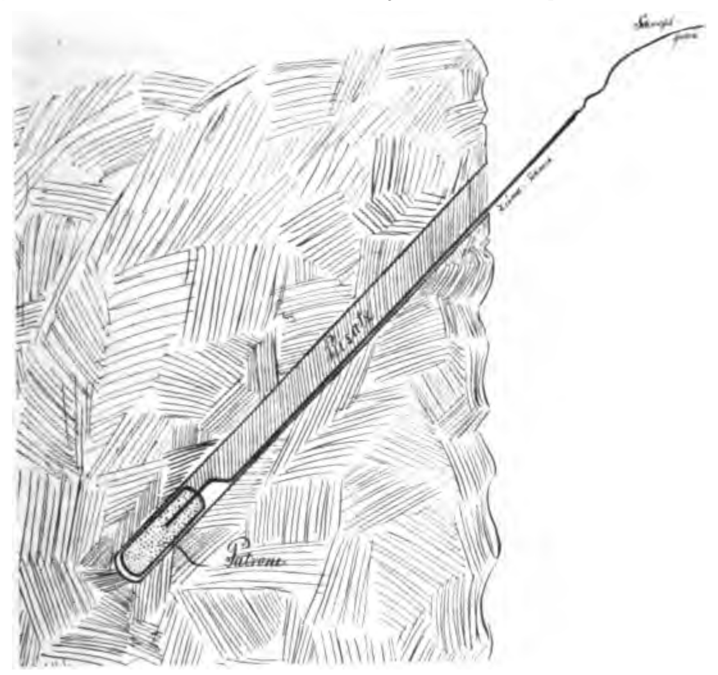


Fig. 59. Zündschnur, Bohrlöcher usw.

leichter entzündlich ist und die Wirkung sofort auf die Hauptladung überträgt. Viertens dient es als Sprengpulver, das zwar etwas anders, wie schon oben angegeben, zusammengesetzt ist, aber immerhin zum Schwarzpulver gehört.

Schließlich ist auch der Export von Schwarzpulver bedeutend, weil in Afrika, Asien usw. noch viel Gewehre älterer Konstruktion, welche nur mit Schwarzpulver zu gebrauchen sind, benutzt werden.

Bei der Benutzung zum Sprengen sind die Anforderungen sehr verschieden. Oft paßt die Wirkung des Schwarzpulvers, ebenso oft

diejenige des bald zu besprechenden Dynamits, der Pikrinsäure und vieler anderer Sprengstoffe. Bei dem großen Betriebe der Steinkohlenförderung z. B. ist Dynamit nicht zu gebrauchen, weil alles zu sehr zerkleinert wird, während man große Stücke haben will. Er beruht also wesentlich auf der Benutzung von Schwarzpulver; ja, es wird sogar die Pulvermischung noch gewissermaßen verdünnt, um als Sprengpulver in Kohlenbergwerken usw. Anwendung zu finden.

So gibt es z. B. »Lithotrit«, ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle mit feinem Holzmehl oder Dextrin, welches durch einen Druck von 40 t (40000 kg) pro Quadratzentimeter zu Patronenstücken gepreßt wird. Diese Stücke werden durch Zündschnüre entzündet und brennen im freien Raume wie Feuerwerk. Eingeschlossen im Bohrloch üben sie ihre Wirkung, entsprechend dem auf Seite 215 angegebenen Unterschied. Aber sie sind ein langsam und mäßig wirkendes Sprengmittel, wie es z. B. beim Erschließen der Salpeterlager erwähnt wurde.

Ebenso wird im Staßfurter Salzlager mit einem besonders hergestellten Pulver gesprengt. Es enthält Natriumnitrat und Braunkohle, wodurch im allgemeinen eine schwache Wirkung erzielt wird. Handelt es sich darum, die Wirkung zu verstärken, weil das Gestein (der Kieserit) ausnahmsweise hart ist, so nimmt man Dynamit zu Hilfe. Die Sprengarbeit vollzieht sich wie folgt.

Die Bohrlöcher sind etwa 1 m tief. Unten bringt man die Patrone oder mehrere Patronen mit der Zündschnur an; dann mehlförmiges Salz zum Abschluß (vgl. Fig. 59).

Die Zündschnur, die der Sicherheit halber durch Vermittlung eines Schwefelfadens angezündet wird, liegt in einer etwas vertieften Nut des Bohrlochs und ist mit Salz bedeckt — oder mit zerkleinertem Gestein anderer Art. Sie brennt mit etwa 1 cm Geschwindigkeit in der Sekunde ab. 1 m Zündschnur braucht also 100 Sekunden, um zur Patrone zu kommen, so daß der Arbeiter Zeit genug hat, sich zu entfernen.

Wie mit den Eigenschaften des Schießpulvers eine »Theorie der Wirkung« zu verbinden war, so treten bei der Untersuchung Fragen auf, welche durch Analyse gewöhnlicher Art, d. h. durch Feststellung der Zusammensetzung, nicht beantwortet werden und doch die wichtigsten sind.

Dies gilt nicht nur für die Schießmittel und Sprengstoffe überhaupt, sondern spielt in der Technik im allgemeinen eine große Rolle. Die Untersuchung muß in diesen und in vielen anderen Fällen klar-

stellen, ob die von der Theorie angegebene Wirkung in vollem Maße eintritt, und ob sie nicht nur gleich nach der Fertigstellung, sondern auch nach längerer Aufbewahrung eintritt, mit anderen Worten ob das Präparat stabil ist.

Solche Fragen führen meistens dazu, daß neben der chemischen Analyse physikalische Prüfungen eingeführt werden; man sieht an dem Beispiel des Schwarzpulvers deutlich, daß die erstere nicht immer genügen kann. In der Tat zerfällt die Ermittlung der wesentlichen Eigenschaften in drei Abschnitte wie folgt.

a) Chemische Untersuchung. Man löst zuerst das Kaliumnitrat durch Wasser, bestimmt dessen Menge und prüft auf Verunreinigung durch Natriumnitrat, Chlornatrium usw. Dann löst man den Schwefel in Schwefelkohlenstoff und verfährt ebenso. Endlich bleibt Kohle als unlöslicher Rückstand, so daß man das quantitative Verhältnis der drei Gemengteile gut feststellen kann.

Aber die Beschaffenheit der sogenannten Kohle ist schwieriger zu bestimmen. Eine Verbrennung könnte wohl Kohlenstoff und Wasserstoff, aber nicht Porosität, Dichtigkeit und Endzündlichkeit angeben.

Die Eigenschaften des Pulvers hängen aber, wie erörtert, von diesen Eigenschaften der Kohle und von der richtigen Verbindung der drei Gemengteile ab.

Deshalb gehören zu der Untersuchung b) einige Ermittlungen physikalischer Art, und liegt endlich c) der Schwerpunkt in der Prüfung auf die Wirkung.

b) Physikalische Untersuchung. 1. Es wird die Dichtigkeit und der Grad der Körnung festgestellt, indem man das absolute Gewicht eines Kubikzentimeters des zu prüfenden Kornpulvers ermittelt. Dazu hat man Hohlgefäße, die einen Kubikzentimeter oder mehrere fassen, kurz einen bestimmten Inhalt haben, und bestimmt das Gewicht des Pulverinhalts. Dies heißt Ermittlung des relativen oder kubischen Gewichts; davon verschieden ist, was schon erwähnt wurde und ebenfalls regelmäßig ermittelt wird, nämlich:

2. das spezifische Gewicht. Dabei kann Wasser nicht benutzt werden, auch nicht Alkohol, weil dieser eingesaugt wird von dem porösen Pulverkorn und Schwefel löst. Also dient Quecksilber, und zwar so, daß man beides — Pulver und Quecksilber — in gut schließende, mit der Luftpumpe verbundene Metallbüchsen bringt und das Gewicht des durch Pulver verdrängten Quecksilbers bestimmt, nachdem die Luft ausgepumpt und der Raum völlig erfüllt ist. Eine be-

sondere Form nimmt diese Bestimmung an, wenn prismatisches Pulver zu messen ist.

Man taucht das einzelne Stück in Quecksilber ein, und zwar nachdem man sein absolutes Gewicht ermittelt hat (etwa 29 g) — dazu dient ein Wagschalengerüst von bekanntem Gewicht —, und ermittelt jedesmal die Gewichte, deren man bedarf, um das Stück genau bis unter die Oberfläche des Quecksilbers zu bringen.

Dazu ist das Wagschalengerüst wie folgt hergerichtet.

Die drei Säulen, welche die Wagschale tragen, greifen um das Glas mit Quecksilber und haben ein Verbindungsstück oben. Von letzterem



Fig. 60. Wage für Pulver in Stückchen.

gehen drei enger gestellte Säulen, die eine Platte halten, aus. Die Platte drückt das Pulverstück nieder, wenn Gewichte auf die Wagschale gelegt werden, und zwar liest man an einem Maßstabe genau ab, wie tief das Stück eingetaucht wird.

Figur 60 erklärt den Apparat.

In gleicher Weise bestimmt man das spezifische Gewicht gepreßter Schießbaumwolle.

Die Ausführung des Versuchs besteht darin, daß man zunächst das Stück wägt und Quecksilber und Wagschalengerüst zusammenstellt Dann wird das Stück, dessen spezifisches Gewicht zu ermitteln ist, eingetaucht, und zwar durch Auflegen von Gewichten bis zu ganz

bestimmter, immer gleicher Tiefe oder mit Korrektur durch einen feinen Maßstab.

Damit erhält man die beiden erforderlichen Zahlen zur Berechnung nach einer Formel, nämlich:

S = absolutes Gewicht des Pulverstücks,
G = aufgelegte Gewichte.

Die übrigen Zahlen sind konstante:

p = spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei x °C.,
w = Gewicht des Wagschalengerüstes.

Die Formel ist: $Z = \frac{S \cdot p}{G + w + S}$ (spezifisches Gewicht des Prismas oder größeren Stückes).

c) Alle diese Feststellungen genügen jedoch nicht zu sicherem Schluße auf die Wirkung eines Schießpulvers.

Man kann nicht garantieren, daß 1 kg Pulver von der Zusammensetzung: 100 Salpeter: 13,2 Schwefel und 20 Kohle mit dem spezifischen Gewicht 1,6 usw. nun wirklich die demgemäß zu erwartende Arbeit leiste, weil »Kohle« etwas zu Unbestimmtes ist; man muß es jedesmal erst probieren.

Deshalb spielt die Untersuchung des Pulvers auf seine Wirkung eine große Rolle. Dabei kann man entweder die Kraftäußerung einer kleinen Menge mit passenden Apparaten messen oder die Zeit, welche das Geschoß braucht, um eine gewisse Strecke, z. B. 100 m, zu durchfliegen, ermitteln.

Diese Prüfung hat für alle Schießmittel gleiche Bedeutung; sie ist ebenso nötig für die neuen Pulver aus Zellulosenitrat wie für die alten Schwarzpulver und wird im allgemeinen bezeichnet als die Untersuchung in ballistischer Beziehung.

Darauf ist also erst einzugehen, wenn die anderen Schießmittel besprochen sind. Bei diesen wird auch die Notwendigkeit der Stabilitätsprüfung klar.

Unter den Präparaten, welche neben dem aus Salpeter, Schwefel und Kohle hergestellten Schwarzpulver teils als Schießmittel, teils für Sprengzwecke Bedeutung haben, sind die Zellulosenitrate voranzustellen.

Als Nitrate der Zellulose sind die Verbindungen, die man gewöhnlich Schießbaumwolle, Kollodiumwolle, Nitrozellulose oder Pyroxylin nennt, aufzufassen; sie bilden jetzt die wichtigsten Schießmittel. Es folgen daher die

Eigenschaften der Zellulosenitrate. Als Zellulose bezeichnet man den weißen, faserförmigen, unkristallinischen Stoff, welcher die Hauptmasse des Holzes ausmacht, in der Pflanzenwelt sehr verbreitet ist und am reinsten in der Form von Baumwolle natürlich vorkommt.

Die Zusammensetzung wird am einfachsten durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ angegeben; wahrscheinlich ist $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder $x \cdot C_6H_{10}O_5$ das Richtige. Da dies aber nicht feststeht, nimmt man der Einfachheit halber $C_6H_{10}O_5$ an.

Durch Einwirkung eines geeigneten Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure auf diese Zellulose entstehen Salpetersäureester, welche von Schönbein in Basel 1846 entdeckt und dann von ihm mit Böttcher in Frankfurt a. M. weiter bearbeitet wurden.

Die Salpetersäure wirkt auf die Zellulose wie auf einen Alkohol. Hydroxylgruppen der Zellulose sind es, welche durch die Gruppe NO_3 ersetzt werden, und zwar geschieht dies, wenn man auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ bezieht, zweimal, dreimal oder mehrmals, also im einfachsten Falle nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,NO_3H} = \underset{\text{Zellulosenitrat}}{C_6H_8O_3(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Bezieht man auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ so werden natürlich mehr Einzelfälle möglich. Außerdem kommen Isomerien in Betracht, so daß man gleich verhältnismäßig große Unsicherheit des Ergebnisses annehmen muß. In der Tat ist es schwer, ein chemisches Individuum zu machen; es entstehen meistens mehrere Nitrate nebeneinander.

Wenn also wohl gesagt wird, der große Fortschritt, der gemacht wurde, bestehe darin, daß man von einem Gemenge auf ein Individuum überging, so ist dem nicht zuzustimmen. Worin der Fortschritt besteht, wird sich erst ergeben.

Die Zellulosenitrate sehen zunächst alle wie Zellulose aus, also wenn man von Baumwolle ausgegangen ist, wie diese. Sie entzünden sich aber viel leichter, verbrennen mit großer Lebhaftigkeit und geben eine größere Kraftleistung als Schwarzpulver. Wenn sie durch den Schlag eines Zündhütchens zur Explosion gebracht werden, können sie auch Sprengwirkung und Zerstörung hervorrufen.

Der Unterschied von Entzündlichkeit und Schnelligkeit der Verbrennung gegenüber dem Schwarzpulver ist namentlich bei den höher nitrierten Zellulosen erheblich; ein Nitrat der Formel $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ entzündet sich bei 180—184°, während Schwarzpulver 300° gebraucht.

Obwohl durch die Verbrennung eine viel höhere Temperatur hervorgerufen wird, kann man es doch ruhig über Schwarzpulver abbrennen, weil der Vorgang wenig Zeit erfordert; darin liegt

ein neuer Beweis für die Wichtigkeit der Zeitdauer bei all diesen Vorgängen. Es soll aber durchaus nicht gesagt sein, daß alles so schnell wie nur irgend möglich verbrennen sollte; darüber folgt später noch Weiteres.

Die niederen Nitrate, also $C_6H_8O_8(NO_3)_2$ usw., lösen sich klar in Ätheralkohol. Das Produkt, welches durch Verdunsten der Lösung entsteht, ist leimartig und heißt Kollodium, abgeleitet von collodis, leimartig. Demgemäß unterscheidet man die löslichen Nitrate als »Kollodiumwollen« von den unlöslichen, höher nitrierten, welche vorzugsweise Schießbaumwolle oder kürzer »Schießwolle« heißen.

Alle geben beim Erhitzen auf mäßige Temperaturen, schon bei etwa 120°, Stickstoff in Form von Stickstoffoxyd ab. Dieses wird bei Gegenwart von Luft höher oxydiert und führt zur Bläuung von Jodkalium-Stärkepapier. Aus der qualitativen Reaktion hat sich eine quantitative Ermittlung, welche nun die Probe auf »Stabilität« ausmacht, entwickelt. Man bestimmt, wieviel Stickstoffoxyd in einer gewissen Zeit abgespalten wird, und zwar beim Erhitzen auf 132°, was mit Amylalkoholdampf erreicht wird.

Das Abgespaltene wird nach Verdrängung der Luft in Wasser aufgefangen und quantitativ ermittelt. Von einer haltbaren Schießwolle darf 1 g in zwei Stunden nicht mehr als 2,5 ccm Stickstoffoxyd abspalten[1]. Schnellere und sprungweise Zersetzung läßt darauf schließen, daß die Präparate Nitrierungsprodukte, welche von selbst zerfallen können, enthalten.

Was den Vorgang bei der Verbrennung von Zellulosenitraten betrifft, so ist die Oxydation eine unvollständige. Es liegt also insofern ein ähnliches Verhältnis vor, wie bei Schwarzpulver. Der wesentliche Unterschied besteht aber darin, daß bei der Verbrennung nur Gase und Dämpfe entstehen, also kein fester Rückstand bleibt.

Dazu ist erläuternd zu bemerken: Selbst das höhere Nitrat enthält nicht Sauerstoff genug, um allen Kohlenstoff zu Kohlensäure zu verbrennen. Die Formel ist $C_6H_7N_3O_{11}$, und die Verteilung des im ganzen unzureichenden Sauerstoffs ist verschieden, je nach dem Druck und der Temperatur.

Unter hohem Druck, also im Gewehr verläuft die Explosion ungefähr nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Zellulosenitrat}}{2\,C_6H_7O_2(NO_3)_3} = \underset{\text{Kohlensäure}}{7\,CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{5\,CO} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H_2} + \underset{\text{Stickstoff.}}{3\,N_2}$$

Es bleibt also viel Wasserstoff unverbrannt und wird viel Kohlenstoff unvollständig verbrannt.

[1]) Vergl. Bergmann u. Jung, Zeitschrift für angewandte Chemie 1904, S. 982 ff.



Aus dem Umstande, daß kein fester Rückstand bleibt, folgt:

die Zellulosenitrate sind rauchlose Schießmittel. Sie wirken, da ihre ganze Masse in Gase und Dämpfe übergeht, stärker als Schwarzpulver, von dem, wie gezeigt wurde, kaum die Hälfte in Gase übergeht. Die Wirkung ist aber deshalb doch nicht die doppelte.

Während 1 kg Schwarzpulver durchschnittlich eine Wirkung von 342 440 Kilogrammeter ausübt, ist diejenige von 1 kg Schießbaumwolle durchschnittlich gleich 477 275 Kilogrammeter. Diesem Vorzug steht gegenüber, daß die Zersetzungsprodukte viel Kohlenoxyd enthalten daher ziemlich giftig sind und sich zu Sprengarbeiten in Bergwerken nicht eignen.

Obwohl die Zellulosenitrate seit 1846 bekannt sind, hat man erst viel später Beobachtungen gemacht, welche diesen Präparaten die große, jetzt allgemeine Bedeutung verliehen.

Unter diesen Beobachtungen sind zwei hervorzuheben:

1. daß diese Wirkung besser durch Initialwirkung von Knallquecksilber oder durch Vorlegen von Schwarzpulver hervorgerufen wird, als durch einfache Zündung, namentlich wenn die Nitrozellulose stark verdichtet ist;

2. daß die Verdichtung durch den Prozeß des Gelatinierens hervorgerufen wird, und daß dieser näher zu beschreibende Prozeß Blätter und andere beliebig herzustellende Formen liefert, deren Verbrennungsdauer proportional der Dicke ist, während bei dem Schwarzpulver durch die Körnung nur ein allgemeiner Unterschied, aber keine solche Gesetzmäßigkeit erzielt wird.

Der infolgedessen sehr wichtig gewordene Prozeß des Gelatinierens besteht im wesentlichen darin, daß man die schwer löslichen Zellulosenitrate mit Lösungsmitteln durchknetet. Obwohl sie dadurch nicht in Lösung gebracht werden, ist doch der Erfolg ein ähnlicher wie der beim Lösen und Wiederabscheiden der leicht löslichen Zellulosenitrate eintretende; auch die unlöslichen verlieren ihre Porosität vollständig und werden kolloid, d. h. leimartig. In diesem Zustande sind sie dann sehr stabil.

Auf den Verlauf und die Vorzüge des Verfahrens ist noch näher einzugehen. Hier ist nur hervorzuheben, daß dies erst zu Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts erkannt wurde. So hat es über 40 Jahre gedauert, bis die Schießbaumwolle für den Zweck, den die Entdecker gleich ins Auge gefaßt hatten, brauchbar wurde. Während dieser ganzen Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, über die richtige Methode der

Darstellung. Wenn es sich um die Darstellung von Salpeter-

säureestern der Zellulose handelt, kann man an sehr verschiedene Arten von Zellulose denken. Denn es gibt kaum einen Stoff, dessen Vorkommen so verbreitet und so mannigfaltig ist, wie Zellulose, d. i. der Hauptbestandteil von Holz, wie von Baumwolle, von Flachs und von Hanf, wie von Papyrusstaude.

Viele davon sind versucht worden. Unter allen hat aber die Baumwolle den Vorzug; schon ihr Aussehen bekundet dies. Man hat eine weiße, trockene, faserige Zellulose von ziemlich gleichmäßiger Beschaffenheit.

Aber kein derartiges Pflanzengebilde ist ganz homogen. Das hängt mit der Art des Vorkommens zusammen.

Die Baumwolle ist die Samenwolle von Gossypiumarten. Als solche ist sie mechanisch zu trennen erstens von den Samen, welche Öl und Fett enthalten, und zweitens von den Samenkapseln, welche die aufgeplatzte, aber immer noch anhaftende Hülle der Samen bilden.

Diese teils mit der Hand, teils mit Maschinen durch sogenanntes »Egrenieren« vollzogene Trennung ist niemals vollständig. Auf dem Transporte und bei der Verpackung werden die Reste noch mehr mit der Baumwolle verquickt, erfahren wohl auch Zersetzung.

Deshalb ist wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Säure erforderlich, worauf jedesmal Auswaschen mit Wasser folgt. Je nach der Vollständigkeit des Auswaschens bleiben Chlorverbindungen und andere Aschenbestandteile in jeder Baumwolle, die im Verkehr ist.

Nun kommt hinzu, daß die beste Baumwolle von der Textilindustrie beansprucht wird, so daß für die Schießwollfabrikation meistens nur die Abfälle der Baumwollspinnereien bleiben. Diese haben von dem Spinnprozeß her meistens noch Fett. Es ist also klar, daß vor der Darstellung von Nitraten eine eingehende Prüfung der jeweilig verwendeten Baumwolle eintreten muß. Diese richtet sich

1. auf Fett. Durch Extrahieren mit Äther im Soxhletapparat dürfen sich höchstens 0,9 % Fett ergeben;

2. auf Holzgummi, welches durch Extraktion mit Natron und Ausfällen von Salzsäure ermittelt wird. Dabei dürfen sich höchstens 2,5 % ergeben;

3. die Baumwolle darf nur Spuren von Chlor und nicht über 1 % Asche enthalten.

Auch die physikalische Beschaffenheit ist nicht gleichgültig. Zu den Proben gehört daher noch eine, welche das Verhalten bei der Nitrierung feststellt.

Etwa 1 g mit der Hand leicht zusammengedrückte Baumwolle

muß in einer Mischsäure von 16% Salpetersäure und 74% Schwefelsäure (10% H_2O) innerhalb drei Minuten untersinken, ohne dabei eine breiige Beschaffenheit anzunehmen oder sonst Zersetzung zu zeigen.

Diesen Anforderungen genügende Zellulose ist zunächst vollständig zu trocknen. Bei der dann folgenden Einwirkung der Salpetersäure würde nun die Trockenheit alsbald wieder aufgehoben werden und unregelmäßige Wirkung entstehen, wenn man nur Salpetersäure anwendete; denn bei diesem Prozeß bildet sich viel Wasser:

$$\underset{\text{Zellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} = \underset{\text{Zellulosenitrat}}{C_6H_7N_3O_{11}} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Deshalb verwendet man ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche das Wasser bindet, sogenanntes Nitriergemisch. Das ist Regel bei jeder Art von Nitrierung. Aber die Zusammensetzung dieses Nitriergemisches ist von Fall zu Fall verschieden.

Hier liegt die Sache wie folgt. Man kann die Gleichung nur als den Ausdruck des Hauptvorganges ansehen. In Wirklichkeit entsteht nicht ein chemisches Individuum, $C_6H_7N_3O_{11}$, allein. Es bilden sich nicht nur isomere, sondern auch verschieden hoch nitrierte Produkte.

Festgestellt ist, daß um so höher nitrierte Produkte entstehen, je weniger Wasser zugegen ist. Aus diesem Grunde wird vielfach anhydridhaltige, rauchende Schwefelsäure mit Salpetersäure vermischt, wenn Schießbaumwolle für Pulver herzustellen ist. Denn diese soll hoch nitriert sein, während andrerseits für Sprenggelatine sogenannte Kollodiumwolle, d. h. weniger nitriertes Produkt, verlangt wird. Abgesehen von der Stärke der Mischsäure, muß diese die gleiche Temperatur haben, wenn die Produkte gleich ausfallen sollen; sie wird daher im Sommer gekühlt und im Winter erwärmt, im ganzen »temperiert«.

Trotzdem ergibt sich verschiedene Löslichkeit der Produkte, wenn die Beschaffenheit der Zellulose wechselt. Dies erklärt sich durch Isomerien; daß überhaupt Gemenge entstehen, sieht man aus dem Stickstoffgehalt.

Für die angegebenen Formeln zweifach und dreifach nitrierter Zellulose berechnen sich 11,1% und 14,1% Stickstoff. Die sogenannte Kollodiumwolle der Fabriken hat aber 12% und die Schießbaumwolle etwa 12,7% Stickstoff. Beide stehen also in der Mitte.

Gleichmäßigkeit in der Darstellung ist erst dadurch erzielt worden, daß man den Wassergehalt der Nitriersäure als das Wesentliche für den Verlauf des Prozesses erkannt hat. Von dem Wassergehalt hängen der Stickstoffgehalt und die Löslichkeit der Produkte in erster Linie ab. Doch kann die Löslichkeit bei gleichem Stickstoffgehalt verschieden sein.



Man verwendet also für hoch nitrierte Produkte ein Säuregemisch, welches wenig Wasser enthält, und da dieses durch den Vorgang selbst wasserreicher wird, so ist das Verhältnis bei Wiederbenutzung des abgeschleuderten Gemisches zu korrigieren.

Folgende Beispiele zeigen, wie die Zusammensetzung des Produkts von dem Wassergehalt des Säuregemisches und den Arbeitsbedingungen abhängig ist.

Für Schießbaumwolle arbeitet man mit einem Gemisch von:

4 Gewichtsteilen Wasser,
72 „ Schwefelsäure, welche der Formel H_2SO_4 entsprechen,
24 „ Salpetersäure, „ „ „ HNO_3 „

Man trägt 30 Gewichtsteile Baumwolle ein und läßt sie eine Stunde bei 25° darin unter Umrühren.

Für Kollodiumwolle ist ein Gemisch herzustellen von

15 Gewichtsteilen Wasser,
60 „ Schwefelsäure, der obigen entsprechend,
25 „ Salpetersäure, der obigen entsprechend.

Hier enthält das Gemisch 15 % Wasser, bei Schießbaumwolle 4 %. Man trägt 20 Gewichtsteile Baumwolle ein und läßt zwei Stunden bei 15° unter Umrühren darin.

Also nicht nur die Mengenverhältnisse sind verschieden, auch die Zeitdauer der Einwirkung und die Temperatur, kurz die Arbeitsmethode ist hier ebenso wesentlich wie bei dem Schwarzpulver. Diese Methoden führen zu bestimmten und brauchbaren Gemengen. Aus den Gemengen dann weiter chemische Individuen auszusondern, kann aber gar nicht ins Auge gefaßt werden.

Wichtig ist nun die Frage, in welchen Apparaten die Arbeit, die immerhin schädliche Dämpfe zu entwickeln geeignet ist, vorgenommen werden kann. Zuerst hat man, im Anschluß an die Laboratoriumsarbeit, offene Tongefäße, in welchen die Zellulose durch Glasstangen niedergedrückt wurde, benutzt und natürlich viel Belästigung erfahren. Dann ist man auf Schleuderapparate, deren Hauptteile aus Aluminium hergestellt sind, übergegangen.

In diesen wird die Zellulose mit der Nitriersäure umgetrieben und der Überschuß nachher abgeschleudert. Besonders beim Herausnehmen des Produktes entstehen viel schädliche Dämpfe, für deren Absaugung tunlichst zu sorgen ist. Trotzdem müssen die Arbeiter Masken mit Glaseinsätzen vor den Augen tragen und ihre Atmungsorgane durch feuchte Schwämme schützen.

Der Verlauf der Reaktion ist ein bemerkenswerter. Genügend reine Zellulose, wie sie durch die erwähnte Zurichtung und Reinigung von

Spinnereiabfällen erhalten wird, erleidet durch die Einwirkung der starken Nitriergemische keine erkennbare Veränderung. Sie verändert nicht einmal ihre Struktur. Von Verkohlung oder Änderung der weißen Farbe, also von Bräunung ist keine Rede, obwohl dies bei Holz alsbald eintritt. Die im Holze vorhandenen Nebenstoffe der Zellulose machen dieses unbrauchbar.

Von den anderen Gebrauchsformen der Zellulose sind zu entsprechenden Versuchen benutzt worden: erstens Zellulose aus Holz, die für Papierfabrikation dient, und zweitens Papier aus gereinigter Zellulose. Diese liefert ein ganz ähnlich brennendes Nitroprodukt, das auch nebenbei als Schießmittel dient.

Der Hauptbetrieb knüpft aber doch an die Baumwolle an, weil der Nitrierungsprozeß mit dieser am besten verläuft.

Dabei ist freilich ein Übelstand. Natürlich erschwert die Struktur der Baumwolle, die aus lauter feinen Röhren besteht, die weitere Behandlung der Nitrate, weil eine bedeutende Menge des Säuregemisches zunächst als Überschuß darin verbleibt und schwer zu entfernen ist. Bevor man gewaschen hat, verrät sich dies leicht in auffallender Weise.

Die rohen Produkte sind gefährlich, weil die darin enthaltene Nitriersäure heftig oxydiert und die Temperatur sich so steigern kann, daß Entzündung eintritt. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Alkohol aufgießt. Die Folge davon ist starke Entwicklung von roten Dämpfen.

Diese roten Dämpfe sind aber, wie schon erwähnt wurde, sehr giftig; ihre Bildung kann durch Öltropfen und andere Zufälle herbeigeführt werden. Es liegt also wieder der Fall vor, daß man mit einer Gefahr rechnen und die Arbeiter dagegen schützen muß. Dies geschieht durch die Masken usw. Räume, in denen größere Mengen von Stickstoffoxyden entstanden sind, müssen natürlich sofort verlassen und so bald nicht wieder betreten werden.

Für den regelmäßigen Betrieb ergibt sich daraus, daß die Säuren vollständig zu entfernen sind, weil jeder Rest der schon bei 86° siedenden Salpetersäure auch bei geringerer Temperaturerhöhung die Zellulosenitrate weiter verändert.

Man schleudert gewöhnlich die Hauptmenge der Säuren unter Zusatz von Wasser ab. Die Baumwolle ist aber infolge ihrer feinen Struktur mehr geeignet, Flüssigkeit aufzusaugen, als die letzten Spuren von Salpetersäure abzugeben. Daher wird das Präparat zerschnitten, und zwar bedient man sich dazu der in der Papierindustrie seit langer Zeit üblichen Zerreißapparate, der sogenannten »Holländer«.

Diese haben Schneidewerkzeuge, welche die stetig im Wasser umhergetriebene Fasermasse zu feinen, kurzen Stücken zerschneiden.



Durch diese Behandlung gewinnt das Präparat nicht nur ein anderes Aussehen; es bietet auch dem Waschwasser lauter neue Angriffsstellen.

Der Anfang des Auswaschens, das sogenannte Vorwaschen wird neuerdings auch ohne Schleuderbetrieb in der Weise bewirkt, daß man die Säuren durch Wasser verdrängt, indem man nach erfolgter Nitrierung ein Sieb auf das Produkt legt und Wasser auflaufen läßt, welches nun wenn man unten öffnet, obenauf schwimmend die Säure ganz allmählich verdrängt und nur langsam sich damit vermischt [1]).

Dies hat den Vorzug, daß gleich durch Wasser eine schützende Schicht geschaffen und die Entwicklung von Dämpfen vermieden wird. Anderseits entstehen große Mengen verdünnter Säuren, welche schwer zu beseitigen sind, während die abgeschleuderte Säure zu regenerieren ist.

Im ganzen ist festzuhalten, daß kaltes Wasser nicht genügt, um ein stabiles Produkt zu erzielen. Man muß anhaltend mit Wasser kochen, weil die kalt gewaschenen Schießwollen nicht genügend unveränderlich sind, sondern beim Erhitzen in unregelmäßiger Weise Stickstoff abspalten und sich bei langer Lagerung verändern.

Genügende Stabilität — daran zu erkennen, daß beim Erhitzen in gleichen Zeiten gleiche Mengen von Stickstoff abgespalten werden — wird erst nach langem Kochen mit Wasser erlangt. Bei dem Kochprozesse werden andere Verbindungen, welche neben Zellulosenitrat etwa entstanden sind, löslich und gehen ins Waschwasser über. Diese Verbindungen sind es, welche die große Veränderlichkeit bedingen.

Nach dem Kochen enthält das Präparat 25—30 % Wasser und kann in diesem Zustande ohne Gefahr gelagert oder versendet werden. Wo aber diese äußerst fein verteilte Schießwolle trocken werden kann, ist sie natürlich sehr gefährlich. Zum Beispiel ist es vorgekommen, daß bei den Apparaten, in welchen ausgekocht wird, allmählich geringe Mengen Schießwolle durch Ritze und Fugen in einen darunter befindlichen Hohlraum kamen, diesen allmählich anfüllten und trocken wurden. Dann trat durch zufällige Entzündung heftige Explosion ein (Spandau).

A n w e n d u n g e n. Die Zellulosenitrate finden nicht nur für Pulver Verwendung; andere, auf den ersten Blick ganz ohne Zusammenhang damit erscheinende Benutzungen sind es, welche die Schießbaumwolle endlich so zuzubereiten lehrten, daß sie das beste Schießmittel wurde.

---

[1]) Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, **2**, 2 (1907).

Sie lenken die Aufmerksamkeit auf die physikalische Beschaffenheit, welche schon für den Auswaschprozeß zu verändern war, und welche für die Herstellung brauchbaren Pulvers noch eingreifender zu verändern ist.

Die lockere, faserige Nitrozellulose brennt, wie erwähnt wurde, auffallend schnell. Sie wirkt daher »brisant«, d. h. zerbrechend, was oft bei Sprengstoffen erwünscht ist, aber in Gewehrläufen und Geschützrohren den Erfolg hat, diese mehr oder minder zu beschädigen, bei starker Ladung sogar zu zerreißen. Die Anwendung von Zellulosenitrat als Sprengstoff ging daher derjenigen für Schießzwecke voran und ist noch jetzt gebräuchlich für einzelne Zwecke.

Unter hohem Druck gepreßtes Nitrat wird in Form von Patronen oder größeren aufeinander passenden Stücken zu Sprengarbeiten besonderer Art benutzt. Dabei wendet man, nachdem zuerst die Schießbaumwolle sehr gleichmäßig gemacht und entwässert ist, Druck von 500—1000 kg auf den Quadratzentimeter mit Hilfe von hydraulischen Pressen an.

Das Verfahren entspricht also demjenigen der Herstellung prismatischen Pulvers; auch findet die dort beschriebene Wage ihre Anwendung, um das spezifische Gewicht zu bestimmen. Die gepreßte Schießwolle kommt zur Wirkung, indem man starke Zündhütchen mit Knallquecksilber darauf abschießt. Dann zerschlägt sie Eisenbahnschienen, kann bei Tunnelarbeiten dienen und zu Minen unter Wasser benutzt werden. Als Schießmittel eignet sie sich aber gar nicht. Dazu kam man auf anderem Wege. Das erste rauchlose Pulver war ein Zellulosenitrat anderen Ursprungs.

Der Hauptmann Schultze umging das brisante, den Gewehrläufen schädliche Verhalten der Schießbaumwolle dadurch, daß er Nitrozellulose aus Holz herstellte. Dazu eignet sich zwar nicht Holz, aber die für Papierfabrikation in vortrefflicher Beschaffenheit hergestellte Holzzellulose. Diese ist immer, trotz aller Zubereitung, viel gröber als die Baumwolle, liefert daher Nitrate, welche verhältnismäßig langsam brennen, auch wenn man sie mit Kalisalpeter vermengt.

Natürlich ist auch hier das Verhalten im geschlossenen Raume ein anderes; doch gibt das Brennen auf freier Platte einen gewissen Maßstab, und finden derartige Pulver noch jetzt als Jagdpulver Verwendung. Rauchlose Militärpulver, die nun große Bedeutung erlangt haben, wurden endlich dadurch gemacht, daß man das Verhalten von Nitrozellulose aus Baumwolle, die immer viel reiner ist als die aus Holz, gegen Lösungsmittel benutzte.

Die Veränderung der Kollodiumwolle, also der wenig nitrierten Zellu-

lose, durch Lösung ist eine so auffallende und eingreifende, daß man schließlich die Einwirkung von Lösungsmitteln auf die höher nitrierte genügend fand, obwohl keine vollständige Auflösung derselben zu bewirken ist. Diese Behandlung mit Lösungsmitteln hat nämlich immer einen großen Erfolg. Sie führt zur völligen Entfernung der Luft, d. h. in diesem Falle, sie hebt die Porosität auf, indem sie die Fasern ver-

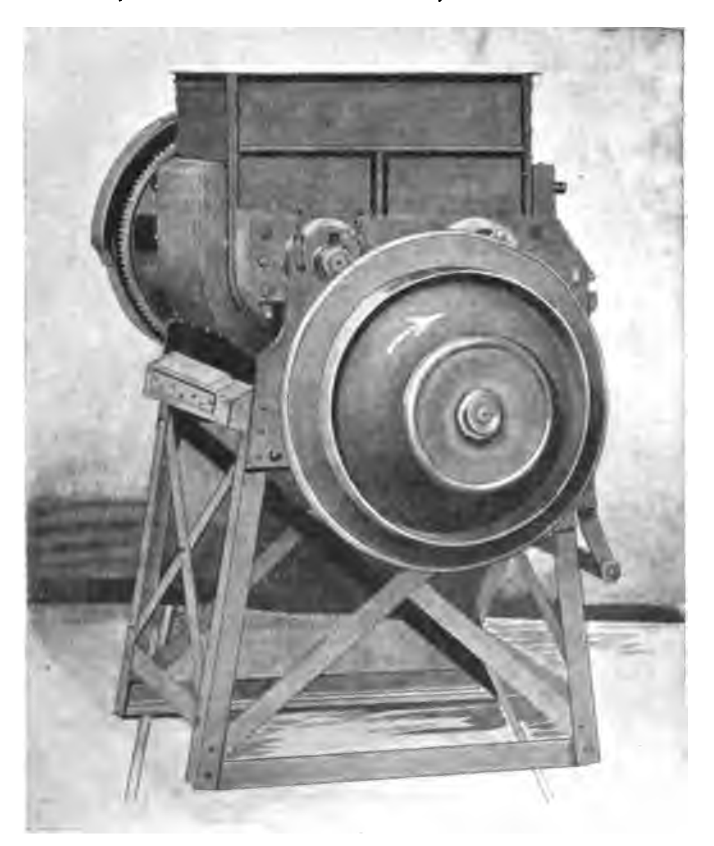


Fig. 61 a. Knetmaschine mit zwei Flügeln.

bindet und in eine Gelatine verwandelt. Diese Gelatine läßt sich ganz gleichmäßig herstellen, während die Fasermasse immer etwas Ungleichmäßiges behält.

So ist es denn gelungen, ein Produkt herzustellen, welches die bei dem Schwarzpulver durch Körnung usw. vergebens angestrebte Gesetzmäßigkeit bei der Verbrennung zeigt.

Gelatinierte, also leimartig gewordene Nitrozellulose verbrennt nach parallelen Schichten, so daß in gleichen Zeiten gleich dicke Schichten

vergast werden. Da diese Struktur es ferner gestattet, beliebig dünne Blätter und Platten zu schneiden, so bekommt man dadurch die Verbrennungsdauer in die Hand. Die Verbrennungsdauer ist bei geometrisch ähnlichen oder einseitig dünnwandigen Pulverelementen proportional der Dicke; die Verbrennungsgeschwindigkeit innerhalb des

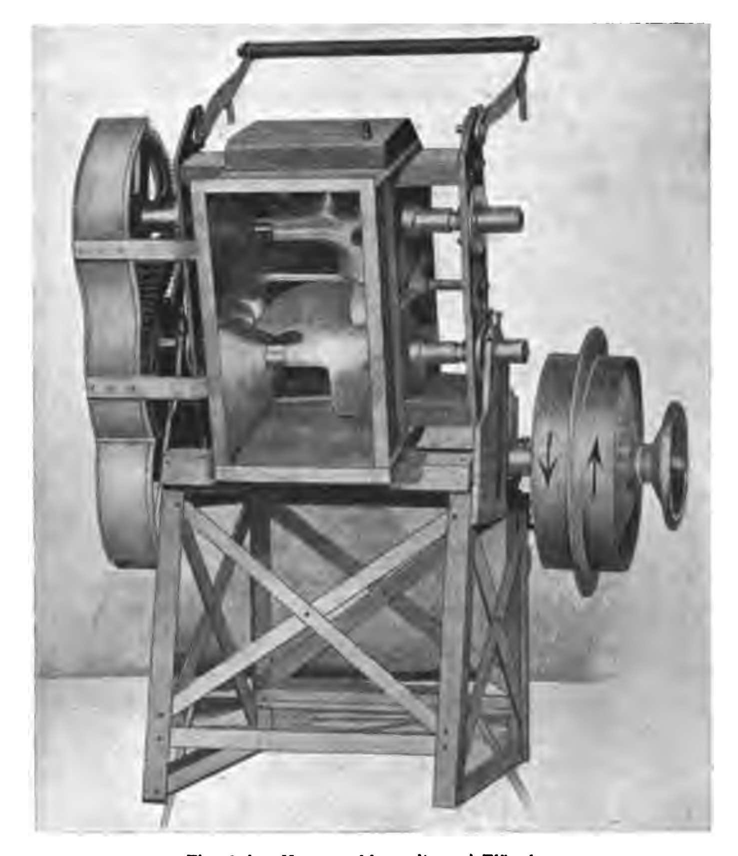


Fig. 61 b. Knetmaschine mit zwei Flügeln.

Pulverelements kann man durch die chemische Zusammensetzung regeln, also durch die Höhe des Stickstoffgehaltes der Nitrozellulose.

Dadurch ist das neue Schießmittel jeder Art von Berechnung zugänglich geworden und dadurch hat der Prozeß der Gelatinierung entscheidenden Wert bekommen. Er muß natürlich gleichförmig durch die ganze Masse erfolgen und wird mit verschiedenen Lösungsmitteln bewirkt.

Das erste Mittel ist das zur Herstellung von Kollodium seit langer

Zeit benutzte, nämlich Alkohol und Äther. Es hat den Vorzug, daß es die Entziehung von Wasser aus dem in beschriebener Weise hergestellten Zellulosenitrat möglich macht, ohne daß man durch Wärme trocknet, was bei einer feinfaserigen, unter Umständen explodierenden Substanz immer mißlich ist.

Wenn man das feuchte Nitrat mit starkem Alkohol versetzt, wird das Wasser verdrängt. Man kann Wasser und Alkohol abpressen, während nur Alkohol zurückbleibt. Durch Wägung wird dann festgestellt, ob die Menge des zurückgebliebenen Alkohols die richtige ist oder sonst die Pressung wiederholt, bevor man Äther zusetzt. Endlich wird anhaltend durchgeknetet in Apparaten, die mit Glasdeckeln versehen und verschlossen sind, so daß Äther und Alkohol nicht entweichen können. Es kommt also eine neue Art der Verarbeitung mit neuen, sehr ausgebildeten Apparaten in Betracht.

Man hat, wie Fig. 61 a und 61 b erkennen lassen, passend hergerichtete Kammern, in welchen zwei Knetschaufeln oder Mischflügel gegeneinander bewegt werden, indem der eine nach rechts, der andere nach links umläuft. Die Kammern können bedeckt oder offen sein, je nachdem man mit flüchtigen oder wenig verdunstenden Flüssigkeiten arbeitet. Sie sind zum Kippen eingerichtet, so daß die fertig durchgeknetete Masse als solche entnommen und in anderen Apparaten weiter verarbeitet wird, — oder auch mit seitlichen Öffnungen versehen, so daß durch die Bewegung der Flügel massive Stäbe, Röhren u. dgl. Formen nach außen befördert werden. Immer muß, bevor das letztere geschieht, die Hauptarbeit — diejenige des Durcharbeitens — so lange fortgesetzt werden, bis eine ganz gleichmäßige Masse erzielt ist.

In dem einfachsten Falle, wie er hier vorliegt, erzielt man eine gelatinierte, plastische Masse, aus der man Körner, Blättchen, Röhren usw. nach Belieben formen kann.

Dem gekörnten Schwarzpulver entspricht jetzt gewöhnlich:

a) Blättchenpulver. Die Masse wird den Knetmaschinen entnommen, wenn sie vollkommen homogen geworden ist, und nun zwischen Walzen zu immer dünner werdenden Blättern durch wiederholte Pressung ausgewalzt. Dabei verdunsten, wenn man bis auf Blätter von 0,5 mm geht, Alkohol und Äther fast vollständig. Man zerschneidet nachher mit Maschinen zu Blättchen verschiedener Größe, deren sämtliche Dimensionen dem Kaliber der verschiedenen Gewehre anzupassen sind.

Die Blättchen werden auf Horden getrocknet und poliert. Beim Polieren findet Graphit — etwa 1 pro Mille — deswegen Anwendung, weil die dünnen, leimartigen Blättchen leicht elektrisch werden und

überall haften. Infolgedessen sieht fertiges Blättchenpulver beinahe wie gekörntes Schwarzpulver aus. An die Form der Schießbaumwolle erinnert es nicht mehr.

b) Röhrenpulver. Beim Auspressen der fertig gekneteten Masse durch eine runde Öffnung und um einen im Mittelpunkte der Öffnung angebrachten Dorn erhält man Röhren oder Nudeln, welche

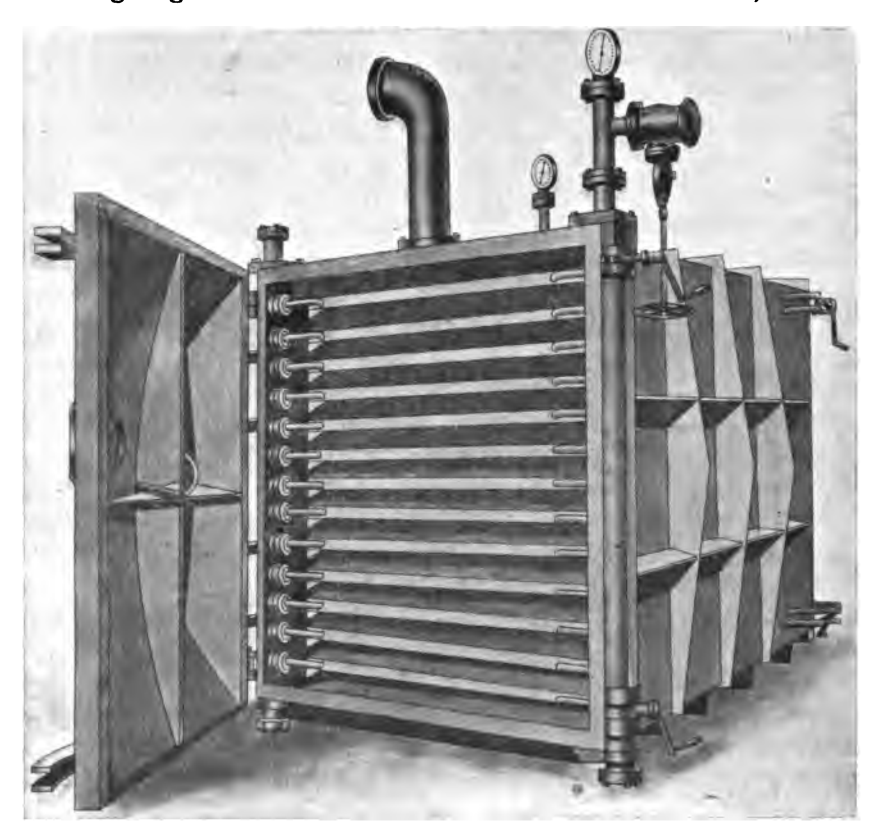


Fig. 62. Trockenschrank für Röhrenpulver.

in beliebiger Länge — bis zu $^3/_4$ m lang — abzuschneiden sind. Bei solcher einmaligen Pressung verdunstet der Äther stark, der Alkohol aber ungenügend.

Deshalb hält man die Röhren in Form von Bündeln, zwölf oder mehr zusammen — etwa 24 Stunden lang unter Wasser und trocknet nachher mit Luftleere in eisernen ausgepumpten Schränken. Die Röhren liegen darin auf hohlen Platten, welche durch Warmwasser geheizt werden.

Der Apparat hat das durch die Zeichnung erläuterte Aussehen. Die Trockenarbeit ist eine der gefährlichsten in diesem Zusammenhange.

Die Schränke müssen stark aus Eisen gearbeitet und fest verschlossen sein, damit die Luftpumpe zur Wirkung kommt. In den Schränken aber wird eine Temperatur hergestellt, welche derjenigen der Zersetzung des Präparats unter Umständen nahekommt. Es sind daher schon Explosionen sehr bedenklicher Art vorgekommen; natürlich ist jeder Schrank dieser Art vollständig durch Erdwälle zu schützen.

Indem diese Röhren bei der Ladung von Geschützen wieder zu Bündeln vereinigt werden, erzielt man dasselbe wie bei der Ladung mit prismatischem Schwarzpulver.

An Stelle von Ätheralkohol verwendet man mit gleichem Erfolge Essigäther. Nach anhaltendem Durchkneten mit Essigäther wird das unlösliche Zellulosenitrat ebenfalls plastisch. Man walzt schrittweise bis zu Blättchen, welche wie Kollodium aussehen, und bringt so fast allen Essigäther zum Verdunsten. Man graphitiert und trocknet auf Horden mit Luftstrom.

Um Körner zu erzielen braucht man andere mechanische Vorrichtungen.

Durch diese Veränderung der physikalischen Beschaffenheit sind nun die Eigenschaften des Zellulosenitrats in mehr als einer Beziehung günstig verändert.

Erstens brennt die gelatinierte Substanz langsamer als die faserige, wie man leicht erkennt. Demgemäß wirken die gelatinierten Zellulosenitrate nicht mehr brisant, wie Sprengstoffe, sondern propulsiv, d. h. sie sind als Schießmittel zu gebrauchen. Trotzdem bleibt ihre Wirkung bedeutend stärker wie diejenige des Schwarzpulvers, weil lauter Gase und Dämpfe entstehen. Damit hängen die neuen Gewehre, ihr kleines Kaliber und die veränderte Form der Geschosse zusammen.

Zweitens ist eine genaue Berechnung der Wirkung dadurch möglich geworden, daß ceteris paribus in gleichen Zeiten gleiche Mengen verbrennen.

Ob alles übrige gleich ist, d. h. das Produkt so ausgefallen ist, wie nach der Art des Arbeitens zu erwarten war, ist natürlich jedesmal zu ermitteln, und zwar nach den bei Schwarzpulver entwickelten Grundsätzen.

Auch hier reicht die Ermittlung der Zusammensetzung nicht aus; auch hier ist festzuhalten, daß man es nicht mit einer Substanz von ganz bestimmter Formel zu tun hat.

Zu dem bei Schwarzpulver Gesagten bleibt etwa folgendes hinzuzufügen.

1. Äußerlich sehen die Nitrozellulosepulver sehr verschieden aus. Nicht nur in der Form, sondern auch in der Zusammensetzung gibt es Unterschiede. Ihre Farbe ist häufig durch Zusätze bedingt; diese Zusätze geben sich auch beim Abbrennen der Pulver zu erkennen. Besteht das Pulver nur aus Zellulosenitrat, so ist es rauchlos; das graphitierte oder mit Zusätzen versehene Pulver ist rauchschwach. Man kann dies einrichten, wie man will.

Diese Verminderung des Rauches ist natürlich bei der militärischen Benutzung von bemerkenswertem Einfluß und hat die Frage angeregt, ob man auch den Knall vermindern kann. Allerdings ist das möglich; denn der Hauptknall beim Schießen entsteht dadurch, daß die Gewehrläufe und Geschützrohre durch das schnelle Entweichen der Pulvergase leer werden und die Luft plötzlich in dieses Vakuum einströmt. Man vermindert das Geräusch, indem man das Einströmen durch Klappen usw. mäßigt.

2. Die aus Zellulosenitraten hergestellten Pulver werden schwerer entzündet als Schwarzpulver und durch einfache Zündung überhaupt nicht zur vollen Wirkung gebracht. Die Folge davon ist, daß sie im allgemeinen Verkehr weniger gefährlich sind; beim Gebrauche verlangen sie einen kräftigen Anstoß durch Initialwirkung, sei es durch verhältnismäßig viel Knallquecksilber, sei es durch Vorladung von Schwarzpulver.

3. Die Stabilität wird durch Erhitzen in passenden Apparaten ermittelt, und zwar gelten dabei folgende Bestimmungen:

a) Die Abspaltung von Stickstoffoxyd bei 132° darf für 1 g Nitrozellulose nicht mehr als 2,5 ccm betragen.

b) Die Verpuffungstemperatur der Nitrozellulose muß über 180° liegen.

Die allgemeine Lehre, welche sich aus dieser, in einer Zeit von vierzig Jahren langsam erfolgten Entwicklung ableitet, ist folgende. In der Technik kommt es darauf an, der Substanz die für den Gebrauchszweck geeignete Form zu geben; dies ist aber durchaus nicht immer die schönste und reinste Form. Wer also etwa im Laboratorium zu der Auffassung gekommen ist, mit Substanzen, die sich nicht lösen und nicht kristallisieren, sei nichts anzufangen, der muß, wenn er in die Technik gehen will, dieses Vorurteil ablegen. Denn es kann, wie dieses Beispiel zeigt, von größter Wichtigkeit sein, daß man die Substanz durch Gelatinierung verdichtet, und es kommt in allen Fällen darauf an, die dem Zweck entsprechende Form zu finden. Dafür werden sich bald weitere Beispiele finden, und in diesen Beispielen liegt die Anleitung zur Lösung von Aufgaben, an denen es in der Technik nicht fehlt.

Außer diesen Pulversorten, welche nur aus Zellulosenitrat bestehen oder unwesentliche Zusätze enthalten, gibt es auch solche, die Propenylnitrate enthalten. Dazu gehört die Benutzung und die Kenntnis der unter dem Namen Nitroglyzerin bekannten Substanzen.

Eigenschaften: Die Propenylnitrate sind Salpetersäureester des dreiwertigen Alkohols der Propanreihe, des Glyzerins. Wie die Zellulose, so kann das Glyzerin verschiedene Ester bilden. Aber die Möglichkeit ist bei dem dreiwertigen Alkohol keine so weitgehende, wie bei der hochmolekularen Zellulose.

Bekannt sind bisher folgende Salpetersäureester des Glyzerins.

1. Mononitrat in zwei Formen:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 \cdot O \cdot NO_2 & & CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot OH & \text{und} & CH \cdot O \cdot NO_2 \\ CH_2 \cdot OH & & CH_2 \cdot OH. \end{array}$$

Diese haben beide keine explosiven Eigenschaften und daher in diesem Zusammenhange kein Interesse.

2. Dinitrat in zwei Formen:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 \cdot O \cdot NO_2 & & CH_2 \cdot O \cdot NO_2 \\ CH \cdot O \cdot NO_2 & \text{und} & CH \cdot OH \\ CH_2 \cdot OH & & CH_2 \cdot O \cdot NO_2. \end{array}$$

Beide sind explosiv, aber nicht so wirksam wie das Trinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$. Dieses ist ebenfalls in zwei Formen, einer labilen und einer stabilen, bekannt, ohne daß genau anzugeben ist, worauf der Unterschied beruht.

Das Trinitrat nimmt unter den Sprengstoffkomponenten die erste Stelle ein, so daß sich die Hauptbetrachtung daran anschließt und betreffs der Dinitrate einiges hinzuzufügen bleibt, wenn das par excellence als Nitroglyzerin bezeichnete Sprengöl besprochen ist.

Das Trinitrat des Glyzerins wurde bereits 1847 von Sobrero entdeckt, aber wegen seiner gefährlichen Eigenschaften wenig untersucht. Der Schwede Alfred Nobel brachte es erst 1862 zu großer Bedeutung, indem er passende Verwendungsformen angab.

Die labile Form des Trinitrats erstarrt bei 2—3°, während bei höheren Temperaturen ölige Beschaffenheit vorliegt. Sie geht bald in die stabile über. Die letztere erstarrt, und zwar zu Kristallen, bei 12,3 bis 13,2°. Die Kristalle schmelzen wieder bei 13,1—13,5°.

Das Trinitrat des Glyzerins macht Fettflecke wie ein Öl, ist geruchlos, schmeckt angenehm und hat ein spezifisches Gewicht von 1,595 bis 1,600. Es ist ziemlich giftig. Durch die Haut aufgenommen oder

in größerer Menge eingeatmet, erregt es heftigen Kopfschmerz. Bei andauernder Beschäftigung gewöhnt sich die Epidermis daran. Doch bleibt immer zu vermeiden, daß man es durch die unempfindlich gewordenen Hände den Schleimhäuten des Mundes oder der Augen mitteilt.

Zur Entfernung dient am besten Methylalkohol. Auch Äther und Alkohol lösen Propenylnitrat; dagegen ist es in Wasser kaum löslich. Durch Alkalien erfolgt eine zur Unschädlichmachung dienende Zersetzung allmählich und unmerklich:

$$\underset{\text{Propenylnitrat}}{C_3H_5(NO_3)_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3\,KHO} = \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{3\,KNO_3}$$

Plötzliche Zersetzung wird hervorgerufen durch Stoß und Schlag, z. B. zwischen Eisen und Stein oder zwischen harten Metallen. Man kann sich Rechenschaft geben von der dazu erforderlichen Kraft, wenn man ein bestimmtes Gewicht — z. B. ein Kilogramm — aus meßbarer Höhe auf Propenylnitrat fallen läßt, so daß die Zersetzung erfolgt. Da dies bei der Fallhöhe von 0,75 m eintritt, so ist die Wirkung gleich 0,75 Kilogrammeter.

Um Knallquecksilber zu entzünden, ist ein geringerer Kraftaufwand erforderlich. Die Entzündung wird schon hervorgebracht durch den Fall von 1 kg von der unbedeutenden Höhe von 0,07 m. Dagegen ist für Schwarzpulver mehr als für Nitroglyzerin erforderlich. Man kann also die Empfindlichkeit der verschiedenen Explosivstoffe in dieser Weise messen.

Für Nitroglyzerin, welches gegen Stoß und Schlag verhältnismäßig empfindlich ist, erweist sich offene Flamme oder Erhitzung weniger geeignet, die Explosion so zu bewirken, wenn man will. Nur bei einer bestimmten Temperatur — bei 180° — tritt sie mit Sicherheit ein. Bei niederer Temperatur tritt Zersetzung unter Bildung roter Dämpfe ein, und bei hoher Temperatur brennt Nitroglyzerin ab.

Damit soll nun nicht gesagt sein, daß es bei einem Brande nicht auch explodieren könne. Im Gegenteil, wenn eine Fabrik oder ein Schiff brennt, stellt sich leicht in einer größeren Menge Nitroglyzerins die Temperatur von 180° her. Dann explodiert die auf diese Temperatur plötzlich gebrachte Menge, und durch den Stoß überträgt sich die Explosion weiter. Aber die erforderliche Temperatur ist nicht regelmäßig herzustellen, ohne daß vorher andere Einwirkung zustande kommt. Deshalb ist Erhitzung nicht das geeignete Mittel, und zwar nicht bloß hier, sondern in vielen Fällen.

Ebenso unbestimmt ist das Verhalten bei Reibung. Kristalle von Nitroglyzerin entzünden sich oft schon beim Brechen; gefrorene Massen

leicht, aber nicht immer mit Explosion. Deshalb benutzt man nie feste Massen, sondern taut etwa gefrorene Patronen erst auf.

Die sichere und regelmäßige Einleitung der Explosion erfolgt in diesem Falle, wie in vielen anderen, durch »Initialwirkung«, dadurch, daß Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird; dies ist bei »Anwendungen« noch erklärt.

Das Trinitrat enthält mehr Sauerstoff, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist. Man kann also folgende Gleichung aufstellen:

$$\underset{\text{Nitroglyzerin}}{2\,C_3H_5N_3O_9} = \underset{\text{Kohlensäure}}{6\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Stickstoff.}}{3\,N_2}$$

Man erhält lauter Gas und Dampf, und zwar viel Wasserdampf, was bei der Wirkung in ebenfalls noch zu erörternder Weise von Einfluß ist. Es bildet sich kein Kohlenoxyd.

Nach bisherigen Versuchen nimmt man an, daß die bei der Verbrennung entwickelte Zahl von Kalorien und damit die in Kilogrammmetern auszudrückende Arbeitsleistung von 1 kg Nitroglyzerin mehr als doppelt so groß ist, als diejenige von 1 kg Schwarzpulver.

Schießbaumwolle und Nitroglyzerin stehen danach im Verhältnis von 10:15 in diesen Beziehungen. Alle Produkte der Verbrennung von Propenylnitrat sind unschädlich. Die Benutzung beim Bergbau ist schon deshalb gewiesen. Sie hat außerdem den Vorzug, daß der Durchmesser des Bohrlochs für die gleiche Wirkung viel kleiner sein kann als bei Schwarzpulver.

Man hat, um ein Beispiel anzuführen, im Jahre 1894, d. h. im ersten Jahre, bei dem Erzbergbau in Preußen rund 27 Millionen Mark, etwa ein Drittel der Kosten der Sprengarbeit überhaupt, dadurch erspart, daß Nitroglyzerin an Stelle von Schwarzpulver gesetzt wurde. Daß die Einführung von Nitroglyzerinsprengstoffen nicht überall erfolgen konnte, wurde schon erwähnt. Salz, Kohlen usw. verlangen andere Sprengmittel. Aber bei Tunnelbauten usw. ist meistens Nitroglyzerin das Mittel, die großen Bahnen zu öffnen.

Im Vergleich mit dieser großen Bedeutung des Nitroglyzerins für Sprengarbeit tritt diejenige für Schießzwecke zurück. Es wird nur als Zusatz zu Zellulosenitrat benutzt, um einzelne Sorten von Schießpulver zu machen, und im ganzen wenig.

Einige Erklärung dafür findet man in der Eigentümlichkeit, daß sich die Wirkung auf einen kleinen Raum beschränkt und dort sehr heftig ist, also brisant und weniger propulsiv. Diese Eigentümlichkeit hängt wohl mit der großen Menge von Wasserdampf zusammen, welcher gemäß der angeführten Gleichung bei Zersetzung des Propenylnitrats

entsteht. Dieser besitzt im Momente der Zersetzung starke Spannung infolge der Hitze, erfährt aber schnell ein Zurückgehen der Elastizität durch Verdichtung. Schwarzpulvergase sind trocken und verlieren daher ihre Spannung langsam; bei Nitrozellulose liegt ein mittleres Verhältnis vor.

Darstellung. Die Salpetersäure ist möglichst stark anzuwenden, soll aber höchstens ein Prozent Stickstoffperoxyd enthalten und frei sein von Chlor, weil dieses leicht störend wirkt. Es kommen somit alle die Rücksichten, die bei Darstellung der Salpetersäure besprochen wurden, hier zur Geltung.

Auch das Glyzerin darf kein Chlor enthalten, was infolge der Reinigung leicht der Fall ist. Im übrigen kann ebensowohl durch Filtration wie durch Destillation gereinigtes Glyzerin benutzt werden.

Das reine Glyzerin ist eine sirupartige, mit Wasser mischbare, wasserhelle Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,27 und 290° Siedepunkt. Da bei der Reaktion:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,NO_3H} = \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Propenylnitrat}}{C_3H_5(NO_3)_3}$$

viel Wasser entsteht, muß — ebenso wie bei Zellulosenitrat — Säuregemisch verwendet werden, aber ein anderes.

Auf 130 Teile Glyzerin, welches nie ganz wasserfrei ist, sondern etwa 31° Bé = 1,25 spezifisches Gewicht hat, kommen 270 Teile Salpetersäure von 92% HNO_3 und 460 Teile Schwefelsäure von 98% H_2SO_4. Davon sind zu erwarten 215 Teile Trinitrat.

Bei Herstellung des Säuregemisches tritt schon starke Erwärmung ein; man muß also zunächst das Gemisch abkühlen, und zwar, wenn tunlich, auf 5° C.

Dann folgt wieder Erwärmung bei der Reaktion auf Glyzerin. Diese muß beständig gemäßigt werden, so daß 30° nicht überstiegen werden. Schon bei 40° treten rote Dämpfe auf, und infolgedessen kann Zersetzung eintreten.

Die Apparate sind aus Blei, aber in Holzkasten eingesetzt, um die Temperatur gleichmäßiger zu machen. Im Innern der Apparate hat man:

1. zwei große Bleischlangen, die mit kaltem Wasser nach Bedarf beschickt werden;

2. zwei starke elektrische Thermometer, eins oben, eins unten eintauchend, die ein Signal geben, wenn die Temperatur über 30° steigt, damit dann die Kühlung verstärkt, dagegen der Zufluß von Glyzerin gemäßigt wird;

3. Luftzuführungsrohre, durch welche die Flüssigkeit bewegt wird wie durch einen Rührapparat. In der Regel führt man die Luft an

drei Stellen in die Flüssigkeit, und zwar so, daß nirgends ein toter Punkt entsteht in der ziemlich zähflüssigen Masse.

Man läßt zuerst das Säuregemisch — und zwar abgekühlt — einlaufen, dann das Glyzerin langsam. Durch Glaseinsätze ist sowohl das Innere des Apparates als die Farbe abziehender Dämpfe zu beobachten.

Dagegen verwendet man nicht gern offene Apparate, weil Verunreinigungen, die in das Säuregemisch fallen, Nebenreaktion hervorrufen.

Normalerweise dauert jede Nitrierung mit Einfüllen und Ablassen etwa eine Stunde. Man macht also viele Chargen hintereinander, da die Apparate grundsätzlich nicht sehr groß gemacht werden. Dies hat wieder den Übelstand, daß inzwischen immer die Luft einwirkt und im ganzen das Blei stark angegriffen wird. Die Einrichtung des Apparates ist aus der Fig. 63 zu ersehen.



Fig. 63. Nitroglyzerinapparat.

Der Angriff der Säuren auf das Blei will beachtet sein, wie sich aus folgendem ergibt.

Im Jahre 1892 kam bei einer an der Elbe gelegenen Dynamitfabrik ein merkwürdiges Unglück vor, als eine Fähre auf der Elbe von einem Manne mit langer Stange, die eine eiserne Spitze hatte, vom Ufer abgestoßen wurde. Dabei erfolgte eine starke Detonation, der Kahn flog in die Luft, um in Stücken wieder zu fallen, den Mann aber fand man überhaupt nicht wieder. Ich wurde hingeschickt, und es blieb kein Zweifel über die Ursache. Die Bleirohre usw. werden im Laufe von 1—1½ Jahren regelmäßig so dünn, daß man sie erneuern muß. In dieser Zeit wird also die Hauptmasse abgelöst, als Metall, als Oxyd, als basisches Salz usw. Es bildet sich ein feiner Schlamm, der sich in den Ruhegefäßen oder in den Rohrleitungen absetzt und leicht etwas Nitroglyzerin einschließt.

Diesen Schlamm hatte man dort nach der Elbe hin entfernt, und zwar im Laufe der Zeit große Mengen, die bei hohem Wasserstande von dem Flusse mitgenommen und verteilt wurden.

Infolge von niederem Wasserstande waren aber Massen liegen geblieben, die durch den Frost eine Kruste gebildet hatten und nur zum Teil wieder aufgetaut waren. In diese Masse hatte der Mann gestoßen und so das Unglück herbeigeführt.

Seitdem besteht die Verordnung, daß dieser Schlamm zu sammeln und durch Verbrennen im Freien zu zerstören ist. Kurz, auf alles, was angreifbar ist, muß geachtet werden, weil das Sprengöl sich darin festsetzen kann. Namentlich kommen, wie gleich zu erörtern, noch die Waschapparate in Betracht.

Das Produkt der Reaktion kann nun, insofern es Trinitrat des Glyzerins ist, durch Eingießen des ganzen Reaktionsgemisches in Wasser ausgesondert werden. Dies geschieht aber nur in Notfällen; im regelmäßigen Gange macht man von dem Umstande Gebrauch, daß das Gemisch bald zwei Schichten bildet, von denen die obere Nitroglyzerin ist. Das Säuregemisch ist zwar nun durch Wasser etwas verdünnt, aber doch immer noch schwerer; es hat mindestens 1,7 spezifisches Gewicht, während dasjenige des Sprengöls gleich 1,6 ist.

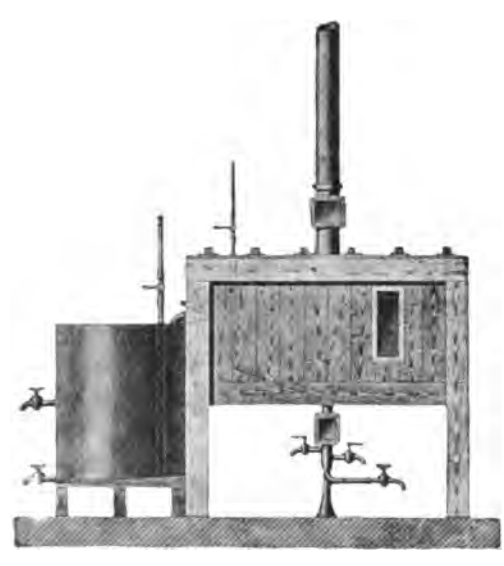


Fig. 64. Scheidung von Nitroglyzerin.

Die Scheidung dieser beiden Schichten hat zwar eine gewisse Gefahr, aber anderseits viele Vorzüge vor dem Eingießen in Wasser. Erstens ist die Ausbeute besser, weil beim Eingießen der ganzen Masse Erwärmung eintritt und dadurch ein Teil des Esters wieder gespalten wird.

Ohne Eingießen in Wasser werden nun aus 100 Teilen Glyzerin 200—210 Teile rohes Sprengöl erhalten, was der theoretischen Ausbeute (247 aus 100) nahekommt, während beim Eingießen des Reaktionsproduktes die Ausbeute schwankend und immer geringer ist.

Außerdem ist das saure Wasser nicht zu gebrauchen; man verliert also alle Säure, um große Mengen saurer Flüssigkeiten, die schwer zu beseitigen sind, zu erhalten.

Deshalb vollzieht man allgemein die Scheidung in Bleiapparaten, die nach unten trichterförmig zusammentreten und Glaseinsätze haben. Nach 25 Minuten ist die Schicht an der Glasscheibe zu erkennen.

Der Apparat wird durch die Fig. 64 erläutert.

Dann wird abgezogen: erstens Abfallsäure, zweitens Nitroglyzerin, welches alsbald in Holzbottichen einer ausführlichen Waschung unterzogen wird. Erst wäscht man mit kaltem Wasser, dann mit Wasser von 70° und schließlich mit Sodalösung, die 70° warm ist. Erst wenn es völlig entsäuert ist, fließt N. auf Filter, d. h. auf Wolltücher, welche zur Aufnahme der Hauptmenge der Feuchtigkeit mit Soda belegt sind.

Der Waschprozeß und die Prüfung auf Freiheit von Säure ist hier ebenso nötig wie bei den Zellulosenitraten. Enthält z. B. das Propenylnitrat Reste von Schwefelsäure, so tritt bei Steigerung der Temperatur folgender Vorgang ein:

$$\underset{\text{Propenylnitrat}}{2\,C_3H_5(NO_3)_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\substack{\text{Propenylsulfat}\\ \text{(Glyzerinschwefelsäure)}}}{2\,C_3H_5(SO_4)_3} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{6\,HNO_3}$$

Die entstandene Glyzerinschwefelsäure ist eine unbeständige Verbindung; sie zerfällt leicht, indem Schwefelsäure frei wird, welche dann von neuem Salpetersäure ausscheidet. Die letztere aber führt Zersetzung herbei, indem salpetrige Säure oder Stickstoffperoxyd entsteht. Dadurch wird die Gefahr weitergehenden Zerfalls und höherer Erhitzung geschaffen.

Bei dem Waschprozeß wird der ebenfalls gewöhnlich aus Blei bestehende Apparat noch schneller, meistens in einem halben Jahre abgenutzt, wie denn überhaupt verdünnte Säuren die Metalle meist stärker angreifen als konzentrierte. Die Abgänge davon sind also ebenfalls zu beachten.

Natürlich ist es schwer, nach dem Waschprozeß ein so trockenes Präparat zu erhalten, wie es gefordert wird. Dazu muß man das Nitroglyzerin vor dem Gebrauche 12—18 Stunden stehen lassen, so daß sich die letzten Wasserreste oben sammeln. In großen Fabriken, die täglich 5—6000 kg machen, bleibt daher nur übrig, das Ganze oder einzelne Partien über Nacht zum Entwässern stehen zu lassen, damit sie am nächsten Morgen verarbeitet werden können.

Auch die abgezogene Säureschicht ist mit Rücksicht darauf, daß sie etwas Nitroglyzerin enthält, zunächst davon zu befreien. Das Nitroglyzerin sammelt sich bald als eine trübe Schicht, die entweder durch Kalk und Alkalien unschädlich zu machen ist oder — in größerem Betriebe — durch Nachscheidung in gleicher Weise wie die Hauptmenge gewonnen und behandelt wird.

Die nitroglyzerinfreie Säure wird dann verarbeitet, und zwar kann man durch Austreiben der Dämpfe Salpetersäure regenerieren und dünne Schwefelsäure behalten.

Alles dies bezieht sich auf das Trinitrat des Glyzerins.

Bevor wir nun zu dessen sehr wichtigen Anwendungen übergehen, bleibt einiges über das erwähnte Dinitrat zu bemerken.

Das Propenyldinitrat wird dargestellt, indem man nur Salpetersäure, ohne Schwefelsäure, auf Glyzerin einwirken läßt. Es ist in Wasser ziemlich gut löslich (1 : 20); in verdünnten Säuren noch mehr (1 : 5), so daß man mit Kalkspat neutralisieren und eine Lösung von Calciumnitrat, auf welcher das Dinitrat schwimmt, bilden muß.

Außer dem Dinitrat kann man auch das Dinitrochlorhydrin, $C_3H_5Cl(NO_3)_2$ in Betracht ziehen.

Beide unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten von dem Trinitrat. Die ersteren, das Propenyldinitrat und das Dinitrochlorhydrin, sind weniger gefährlich als Trinitrat und außerdem erstarren sie nicht so leicht.

Was die Herabsetzung der Gefährlichkeit betrifft, so kann man sie aber bei dem Trinitrat nach Belieben durch Zusatz von Stoffen, die an der Explosion nicht teilnehmen, bewirken und tut dies in gleich zu beschreibender Weise aus allgemeinen Gründen.

Der Umstand, daß Dinitrat nicht erstarrt, wenn es trocken ist, hat zu Versuchen geführt, das bisweilen gefahrbringende Erstarren des Trinitrats durch Zusatz von Dinitrat zu verhindern. Da aber das Dinitrat auch kristallisiert, wenn es Wasser angezogen hat, so sind bisher keine genügenden Erfolge damit erzielt worden. Vielmehr behält das Trinitrat seine in der Praxis ganz vorwiegende Bedeutung. Es bleibt also folgendes zu sagen über die

Anwendung des Trinitrats:

Anfänglich wurde Nitroglyzerin allgemein als solches verwendet. In Amerika geschieht dies auch jetzt noch für besondere Zwecke, namentlich für Erdölsprengungen. Man versendet es dort in Blechkannen, die an Ort und Stelle mit dem Zünder versehen und so in das Bohrloch eingeführt werden.

In Europa ist man wegen der Gefahr, welche ölige Flüssigkeiten, die überall Reste zurücklassen, mit sich bringen, auf feste Formen übergegangen. Zu allgemeiner Aufnahme gelangte daher das Nitroglyzerin erst durch Alfred Nobels Herstellung der „Dynamite".

Dynamite sind Gemenge des Nitroglyzerins, d. h. des Trinitrats von Glyzerin mit indifferenten oder schwächer wirkenden Stoffen. Gemenge wie diese, wirken natürlich nicht so stark wie reines Nitroglyzerin; sie bieten aber durch ihre Form die Möglichkeit ganz allgemeinen Gebrauchs, sind verhältnismäßig ungefährlich bei Versendung

und genügen allen Anforderungen. Man sieht also wieder, daß die Verwendungsform eine große Rolle spielt.

Die erste Art von Dynamit wurde 1867 von A. Nobel eingeführt. Sie ist zu bezeichnen als Kieselgurdynamit und besteht aus einem Gemenge von Propenylnitrat mit Kieselgur.

Kieselgur oder Infusorienerde nennt man eine, namentlich in der Lüneburger Heide vorkommende Art von Kieselsäure, welche aus Panzern und Schalen von Diatomeen besteht. Dies ist unter dem Mikroskop zu erkennen. Fast alles ist röhrenförmig und sehr geeignet zum Aufsaugen von Flüssigkeiten. Dabei ist diese Kieselerde fein und weich wie Mehl, unverbrennlich und schwer zu verändern, aber so porös, daß sie etwa die dreifache Menge öliger Flüssigkeiten aufsaugt, z. B. Nitroglyzerin. Was die Zubereitung betrifft, so ist rohe Kieselgur oft grünlich oder rötlich; sie enthält, je nach dem Vorkommen, Wasser, organische Stoffe und gröbere Kieselkörner.

Daher wird zuerst kalziniert — in Etagenöfen bei Rotglut — und dann zur Entfernung der Körner gesiebt, gewöhnlich in Drehsieben, welche alles Gröbere zurückhalten.

Da diese Substanz chemisch sehr passiv, dabei aber weich und nicht entzündlich ist, so benutzt man sie schon lange zum Verpacken gefährlicher Flüssigkeiten. Dies tat auch Nobel, um Nitroglyzerin zu versenden. Dabei ist vorgekommen — wahrscheinlich nicht zum ersten Male — daß eine Blechkanne mit Nitroglyzerin undicht wurde. Nobel aber erkannte nun, was andere nicht erkannt hatten, nämlich daß dieses Verpackungsmaterial, welches infolge seiner großen Porosität das ausgeflossene Öl vollständig aufnahm, geeignet war, Öl, welches gefährliche Eigenschaften hat, in knetbare Massen von weniger gefährlicher Beschaffenheit zu verwandeln.

Daraus entwickelte er die erste Darstellung des Dynamits, näher bezeichnet: des Kieselgurdynamits, welche sich wie folgt vollzieht.

Beide Stoffe werden in hölzernen Becken oder Wannen zusammengeknetet, so daß die Masse nicht abtropft und in Formen gebracht werden kann.

Gewöhnlich kann man auf 25 Teile Kieselgur 75 Teile Propenylnitrat anwenden und erhält eine rötliche oder graubraune, geruchlose, fettige, teigartige Masse von 1,6 spezifischem Gewicht, welche durch Feuchtigkeit nicht verändert wird und nichts abtropfen läßt.

Bei längerer Berührung mit viel Wasser freilich wird das Öl verdrängt; daher ist Dynamit trocken aufzubewahren, aber man kann es in nassen Bohrlöchern anwenden, sofern das Verweilen darin nur kurz ist. Zum Schutze werden Hülsen aus paraffiniertem Papier angewendet.

Das Formen der Patronen geschieht also in der Weise, daß in die hohle, zylindrische Form zunächst eine Hülse, unten verschlossen, eingesetzt wird. Dann kommt ein hölzerner Trichter zu Hilfe und wird mit Holzkolben eingestampft. Als Handarbeit ist dies ganz ungefährlich, wurde sogar viel von weiblichen Arbeitern besorgt.

Neuerdings kommen meistens Maschinen zur Anwendung. Dabei kommt es natürlich auf glatten Gang der Metallteile an; die Einstellung muß immer von einem »Meister« erfolgen. Dann vollzieht sich die Arbeit wie folgt: Durch Heben der Stange mit Hilfe des Handhebels spannt man die Spiralfeder, die oberhalb an der Büchse sitzt, und spannt

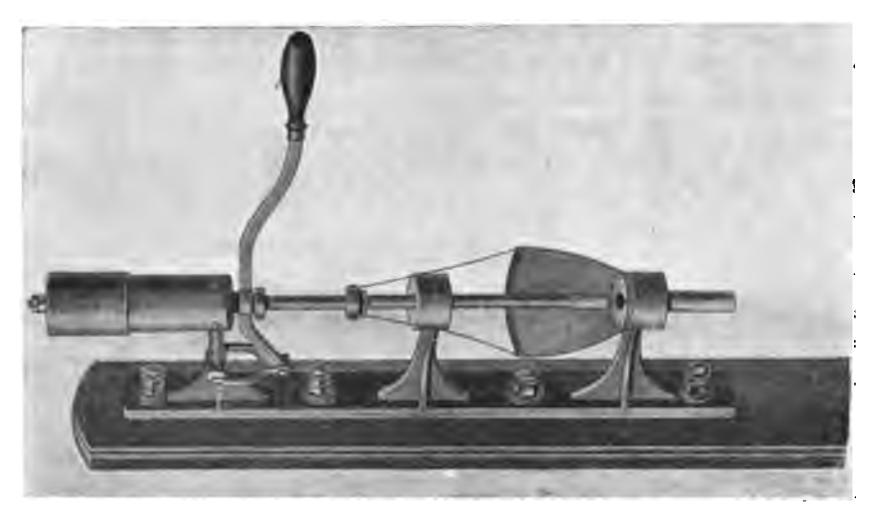


Fig. 65. Füllmaschine für Dynamitpatronen.

ferner den Sack, welcher Dynamit enthält, so, daß Dynamit in das untere Rohr fällt.

Beim Niederdrücken der Stange hilft dann die Feder. Der Sack wird breitgelegt und läßt die Öffnung frei. Durch die letztere drückt man Dynamit in die unterhalb aufgezogene Hülse. Mit Maschinen werden auch Patronen von bedeutendem Umfange hergestellt. Zum Beispiel wurden für die Sprengung der Felsen in der Donau, welche das sogenannte Eiserne Tor bei Orsova bildeten, Patronen von 4 kg Inhalt gebraucht. Dazu wurden Säcke, und zwar durch Paraffin wasserdicht gemachte, als Hüllen angewendet, in welche man Dynamit als parallelepipedische Masse einpreßte. Papier würde bei solchem Gewichte zerreißen.

Damit ist diejenige Form bezeichnet, in welcher das Nitroglyzerin

zuerst seine allgemeine Anwendung gefunden hat. Sie ist sehr zuverlässig und passend für den Gebrauch, aber natürlich weniger wirksam als reines Nitroglyzerin. Sie enthält etwa 25 % eines für die Wirkung völlig wertlosen Bestandteils, der Kieselsäure. Diese muß nicht nur beschafft und zubereitet, sondern auch immer mit versendet und getragen werden. Deshalb hat man gesucht, feste, trockene Präparate mit Hilfe von Stoffen, die an der Wirkung teilnehmen, zu machen. Dies führt auf Gelatinedynamit.

Gelatinedynamit wird gemacht, indem man die lösliche Art des Zellulosenitrats, die sogenannte Kollodiumwolle, mit Nitroglyzerin verbindet. Etwa 7 % Kollodiumwolle genügen zur Gelatinierung. Man erhält ein schwer zur Explosion zu bringendes Sprengmittel, welches stärker wirkt als Gurdynamit und weniger leicht gefriert. In dem letzteren Unterschiede liegt auch ein Vorzug, weil man die gefrorenen Patronen immer vor dem Gebrauch auftauen muß, und zwar vorsichtig, mit einer dem Wasserbade ähnlichen Einrichtung.

Die Darstellung des Gelatinedynamits zerfällt in zwei Abschnitte. Zuerst vermischt man 93 Teile Nitroglyzerin mit 7 Teilen Kollodiumwolle und läßt dieses Gemenge einige Zeit stehen. Dadurch tritt die sogenannte Vorgelatinierung ein. Dann wird die Masse durch Zumischpulver, bestehend aus gemahlener Holzwolle und zuweilen etwas Salpeter zäher gemacht.

Um das Ganze homogen zu machen, ist anhaltendes Durchkneten in geeigneten Knetmaschinen erforderlich; aus diesen drückt man das fertige Gelatinedynamit in die vorgelegten Pergamentpapierhülsen ein nach dem Verfahren, wie es bei der Herstellung der Pulversorten schon beschrieben wurde.

Das angegebene Mengenverhältnis wird in der Praxis wohl etwas verändert, jedoch nur so, daß Kollodiumwolle unter 10 % bleibt. Im Gelatinedynamit treten also die Wirkungen des Zellulosenitrats zurück, und ist z. B. der Umstand, daß die Kollodiumwolle bei der Verbrennung viel Kohlenoxyd liefert, für die allgemeine Verwendung zum Sprengen in Bergwerken nicht hinderlich. Denn die Verbrennung des Propenylnitrats ergibt einen Überschuß von Sauerstoff, und da Gelatinedynamit hauptsächlich aus Propenylnitrat besteht, so verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure.

Das umgekehrte Verhältnis ist natürlich einzuhalten bei dem schon erwähnten nitroglyzerinhaltigen Schießpulver. Nur insofern konnte es gelingen, das Nitroglyzerin in beschränktem Maße für Schießzwecke nutzbar zu machen, als man ein Gemenge mit Zellulosenitrat herstellte, das viel weniger Propenylnitrat enthält als die erwähnte Gelatine.

Feuchte Kollodiumwolle wird mit Nitroglyzerin versetzt und zieht dieses so stark an, daß man nach dem Durchkneten die Hauptmenge des Wassers abpressen kann, während die zugefügte Menge Nitroglyzerin zurückbleibt. So entsteht eine Masse, welche etwa enthält:

39 % Kollodiumwolle,
26 % Nitroglyzerin,
35 % Wasser.

Sie kann ohne Gefahr versendet werden und ist erst zu trocknen, wenn man Pulver daraus machen will. Nach dem Trocknen knetet man im Mischkasten mit Aceton durch, bis die Masse plastisch geworden ist. Dann wird ausgewalzt, so daß die Hauptmenge des Acetons verdunstet. Nachher schneidet man Streifen und daraus kleine Würfel, welche auf Horden zu trocknen sind.

Auch die Röhrenform wird für diesen Zweck hergestellt, indem man die weiche Masse um einen Dorn aus runden Öffnungen auspreßt und nachher auf Horden trocknet.

Die Masse, welche nach dem Trocknen 60 % Kollodiumwolle und 40 % Nitroglyzerin enthält, brennt im freien Raum so mäßig, daß man die Flamme ausblasen oder ausdrücken kann. Dabei macht sie das stärkste Schießmittel, welches bisher in Gebrauch gekommen ist, aus und kann natürlich nur in Geschützen der stärksten Art Verwendung finden.

Der Unterschied des Brennens im freien Raume und der Wirkung, welche im geschlossenen Raume durch Knallquecksilberzündung hervorgerufen wird, tritt also hier wieder und ganz besonders deutlich hervor.

Um die starken Ladungen der Küstengeschütze zu bewirken, muß, wie schon erwähnt, der ganzen Menge des Pulvers eine bestimmte Form gegeben werden, so daß zwar die Ladung mit einem Male erfolgen kann, aber in derselben die Gase sich entwickeln können. Die verhältnismäßig grobe Form des »Würfelpulvers« gibt den Gasen die nötige Freiheit; zum Laden von Röhrenpulver dienen neuerdings Säcke, die ohne Rückstand mit verbrennen.

Man stellt Gewebe aus Fäden her, die durch Verdunsten von Kollodiumlösung, also durch die Methode, die auch zu künstlicher Seide führt, gewonnen worden sind. Während aber für die künstliche Seide »denitriert« wird, läßt man der Kollodiumwolle für diesen Zweck ihre hohe Verbrennlichkeit. Der Sack verbrennt nicht nur ebenso schnell, sondern ebenso vollständig wie das Pulver, während andere Stoffe eine glimmende Masse hinterlassen und dadurch stören.

Abschließend kann man also sagen: nebenbei findet Nitroglyzerin

auch für Schießmittel Verwendung. Seiner ganzen Natur nach aber ist es ein Sprengstoff.

Diese großartige Benutzung des Propenylnitrats gibt noch zu folgenden Bemerkungen Anlaß.

Man wendet Dynamit für Sprengungen von mancherlei Stoffen und auch in verschiedener Weise an. Die Verschiedenheit der Anwendung entspringt daraus, daß Propenylnitrat nicht bloß wirkt, wenn es ringsum eingeschlossen ist, was zunächst als das Normale angenommen und erläutert wurde; es wirkt auch, wenn es nur nach einer Seite aufliegt oder gegenliegt. Dabei sind dann immer als Vorzüge zu nennen: erstens die vollkommene Unschädlichkeit der Spaltungsprodukte und zweitens die räumliche Begrenzung der kräftigen Wirkung.

Deshalb ist Nitroglyzerin nicht nur der praktisch am meisten benutzte, sondern auch theoretisch der interessanteste Sprengstoff. Das ergibt sich aus folgenden Beispielen der Anwendung und des allgemeinen Verhaltens beim Gebrauch.

Wenn Dynamit auf dem Boden liegend zur Explosion kommt, so wird ein mehr oder minder tiefes Loch in den Boden geschlagen, während die übrige Wirkung verhältnismäßig gering ist. Diese Eigentümlichkeit des Verhaltens bezeichnet man durch den Ausdruck: Nitroglyzerin wirkt hauptsächlich in der Richtung des größten Widerstandes.

Dementsprechend kann man Kanonenrohre zerschlagen, indem man eine Dynamitpatrone darauf legt und abschießt, wobei in 300 Schritt Entfernung keine Gefahr für die Mannschaften ist. Dies geschah zuerst und in großem Maßstabe im Jahre 1871 nach Übergabe der Forts um Paris, während man früher die eroberten Geschütze dadurch unbrauchbar machte, daß man sie vernagelte.

Ein zweites Beispiel für diese Art der Wirkung ist folgendes: 1893 war der große (Quistorpsche) Wasserturm in Westend bei Berlin, der eine Mauermasse von 40 000 000 kg darstellte, zu entfernen. Dies geschah, indem man etwa 200 kg Dynamit in Patronen fest um den Turm legte. Also 1 kg Dynamit zerstörte 200 000 kg Mauerwerk. Dabei trat keine Fernwirkung ein; das unmittelbar daneben stehende Kesselhaus mit einem Schornstein von 20 m Höhe blieb unverletzt.

Also die Wirkung ist eine örtlich begrenzte, wenn die Patronen so gelegt werden, daß sie einseitig Widerstand finden. Nach der Richtung des Widerstandes aber ist auch dann schon die Wirkung sehr stark. Das Eigentümliche und für die Anwendung Wesentliche liegt darin, daß nach den freien Seiten hin sehr wenig zu bemerken ist.

Man kann also der Kraftäußerung durch die Art des Legens der

Patronen eine bestimmte Richtung geben und sie in der Hauptsache darauf beschränken.

Die Erklärung dieses Verhaltens findet man, wie schon erwähnt, in der großen Menge des Wasserdampfes, welche bei Verbrennung von Nitroglyzerin entsteht. Diese wirkt sehr stark im Momente der Explosion; sie verliert aber alsbald ihre Wirkung, wenn Abkühlung eintritt, so daß die Übertragung ins Freie verhältnismäßig schwach ist.

Am stärksten natürlich wirkt das Propenylnitrat, wenn es eingeschlossen ist. Dies findet bei der gewöhnlichen Sprengarbeit in Bergwerken, beim Tunnelbau usw. statt. Da wird in den Fels, in die Steinkohlenschicht, in die Erzmasse usw. ein Bohrloch geschlagen, welches gerade für die Dynamitpatrone paßt, wie beim Sprengen von Schwarzpulver erläutert wurde, und welches verhältnismäßig klein ist.

Bei dieser Benutzung tritt natürlich neben der beabsichtigten Zertrümmerung des Gesteins eine unbeabsichtigte Fernwirkung ein, und zwar starke Lufterschütterung und Umherschleudern fester Stücke. Das letztere ist einigermaßen von den Umständen abhängig und wird z. B. bedeutend vermindert bei Magazinen, in denen Sprengstoffe gelagert werden, durch die Bauart, nämlich dadurch, daß man sie nicht aus großen Steinen, sondern aus Kiesbeton, d. h. aus zerbröckelnder Masse baut.

Dies wurde besonders bewiesen durch absichtliche Sprengung verschiedener Magazine, also durch Versuche, welche die Frage (die später noch zu präzisieren ist) nach dem richtigen Baumaterial zu lösen hatten. Das Dynamitmagazin enthielt 1500 kg Gelatinedynamit. Die örtliche Wirkung war sehr stark: Aushöhlung des Bodens, Zerreißung der eisernen Tür, Zerpulverung des übrigen. Aber wir konnten in Entfernung von einigen hundert Metern die Sache beobachten und den Luftdruck ertragen. Die Stücke flogen nicht weit; die Feuererscheinung — eine Feuergarbe — wurde photographiert.

Immer bleibt bei Benutzung des Dynamits zu beobachten, daß Propenylnitrat bei 12° fest wird, und daß die Kristalle beim Brechen oder unregelmäßigen Erhitzen explodieren können. Schon im Herbste kommt es vor, daß die Patronen erstarren und aufgeweicht werden müssen; so gefahrlos dies in einem Blechgefäße geschieht, welches in warmes Wasser von höchstens 50° C gestellt wird, so bedenklich ist es, die Patronen auf oder neben den Ofen zu legen, weil dort 180° leicht zustande kommen; dies ist die gefährliche Temperatur. Ferner ist bei Sprengungen immer eine gewisse Entfernung einzuhalten, sobald die Patrone eingeschlossen ist.

In vielen Fällen kann die Zündung der Sprengkapsel, welche die Initialwirkung zu geben hat, elektrisch aus sicherer Entfernung besorgt

werden. Sonst hat man Zündschnüre, die in bestimmter Zeit abbrennen — z. B. 1 m in einer Minute —, und bemißt deren Länge so, daß die Leute sich entfernen können. Die ganze Zündvorrichtung steckt dann meistens in einer kleinen Patrone, welche auf eine längere oder mehrere lange Patronen in dem Bohrloch paßt. Alles wird mit hölzernem Ladestock fest in das Bohrloch eingedrückt. Die Menge des Knallquecksilbers in der Sprengkapsel ist um so größer, je stärker die ganze Ladung ist: 1 g oder noch mehr.

Was die Entzündung durch Feuer betrifft, so können große Mengen Nitroglyzerin ruhig abbrennen, wenn sie frei liegen; doch muß man auf Zufälle gefaßt sein. Beispiele dafür sind folgende.

In einem Magneteisensteinlager in Sachsen war vor einigen Jahren aus unbenutzt zurückgelassenem Dynamit das Propenylnitrat durch Wasser verdrängt und gefroren. Es fanden sich schöne Kristallisationen vor, welche zum Teil in einer Vorlesung in Dresden gezeigt wurden. Dann wurde beschlossen, alles durch Verbrennung unschädlich zu machen. Dazu wurden große eiserne Körbe mit Koks aufgestellt und das Nitroglyzerin, welches in großen Brocken vorsichtig von dem Erdboden abgenommen wurde, hineingeworfen. Dabei traten freilich von Zeit zu Zeit Explosionen ein; im Ganzen aber verbrannte die Masse ohne bedeutende Fernwirkung; man nimmt an, daß es 1000 kg waren.

In Spanien, und zwar im Hafen von Santander, kamen 1893 große Zerstörungen durch Dynamit zustande, weil ein Schiff, der »Cabo Machichaco«, welcher Dynamit an Bord hatte, in Brand geriet. Die Bedingungen waren eben wesentlich andere, und auf die Bedingungen kommt es, wie bei der allgemeinen Erörterung über Explosivstoffe festgestellt wurde, an. An Bord eines Schiffes ist der Sprengstoff in Kisten verpackt, und die Kisten sind verstaut. Also hat man nicht mit frei liegender, sondern mit eingeschlossener Masse zu rechnen. Dabei kann die für Nitroglyzerin gefährliche Temperatur von 180° durch Stichflamme bewirkt worden sein. Auch ist der Dampfkessel des Schiffes explodiert, und dessen Schleuderstücke können das Dynamit durch den Schlag zur Wirkung gebracht haben.

Bei diesen Unglücksfällen ist noch besonders festzuhalten, daß von größeren Mengen des Dynamits nicht unbedeutende Reste nach der ersten Explosion zurückbleiben können. Bei Santander z. B. wurde durch die erste Explosion eine große Menge Nitroglyzerin als solches zum Ausfließen aus dem Dynamit gebracht und sammelte sich unter Wasser im Innern des Wracks an, so daß man die Hauptmenge (etwa 1200 kg) auspumpen und unschädlich machen konnte.

Nachher trat Frost ein und es wurde neue Gefahr dadurch geschaffen, daß sich überall Kristallisationen bildeten. So kam eine zweite Explosion zustande, als die Taucher das Wrack untersuchten und dabei unvorsichtig zu Werke gingen.

Daß gefrorenes Nitroglyzerin durch Stoß und Reibung explodieren kann, lehrt schon mancher Unglücksfall. Bei Frost kann sogar durch heftiges Stoßen oder Werfen der Kisten eine Explosion des darin verpackten Dynamits herbeigeführt werden.

Also, was bei Zündmitteln zu Anfang hervorgehoben wurde, ist zu wiederholen: je nach den Bedingungen ist die Wirkung dieser Stoffe ziemlich verschieden. Bei dem Propenylnitrat ist auch der Aggregatzustand von Bedeutung.

Diese vielseitige Verwendung von Nitraten der Zellulose und des Glyzerins hat natürlich weitere Anregung zu Versuchen gegeben. Namentlich kommt in Betracht, daß Nitroverbindungen der aromatischen Reihe als brauchbar erkannt wurden. Infolgedessen gehört die Pikrinsäure, wie schon erwähnt, zu den am meisten benutzten Sprengstoffen.

Eigenschaften der Pikrinsäure, das ist 2,4,6,1 — Trinitrophenol:

```
          OH
          |
  O2N—/ \—NO2 1).
     |   |
      \ /
       |
      NO2
```

Pikrinsäure ist eine in kaltem Wasser wenig lösliche, überaus bitter (πικρὸς) schmeckende Säure, welche in blaßgelben Blättchen kristallisiert und bei 122,5° schmilzt. Sie ist giftig.

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert Pikrinsäure, und bei starkem Erhitzen verpufft sie, während Sprengwirkungen erst eintreten, wenn die geschmolzene oder gepreßte Substanz durch starke Initialwirkung entzündet wird oder glühende Stoffe in die geschmolzene Masse eingeführt werden.

Die Pikrate verhalten sich anders; sie werden leicht zur Zersetzung gebracht durch Erhitzung wie durch Reibung und Stoß, worauf sie heftig und unregelmäßig explodieren. Deshalb sind die Salze allgemein vom Verkehr und von der Benutzung ausgeschlossen, während die Säure selbst in großem Maßstabe benutzt wird, namentlich als Granat-

[1]) Das Sechseck ist das übliche Zeichen für Benzol, C_6H_6, und läßt erkennen, wie die Gruppen NO_2, OH usw. in Benzol eingeführt sind.

füllung. Dies ist immer daran zu erkennen, daß man liest: die Granate krepierte mit gelblichgrünem Lichte.

Darstellung. Die Art der Darstellung ist lehrreich. Die Einführung von drei Resten der Salpetersäure, bei dem Glyzerin ohne Schwierigkeit verlaufend, macht bei einer aromatischen Verbindung, wie das Phenol ist, mehr Schwierigkeit, gelingt aber mit größerer Regelmäßigkeit, wenn man von Phenolsulfosäure ausgeht. Daran schließen sich zwei Verfahren:

1. Man bildet Phenolsulfosäure, $C_6H_4{<}^{OH}_{SO_3H}$, indem man Phenol in konzentrierter Schwefelsäure löst, und fügt verdünnte Salpetersäure zu, wodurch in etwa 24 Stunden Dinitrophenolsulfosäure, $C_6H_2(NO_2)_2{<}^{OH}_{SO_3H}$, gebildet wird. Diese wird dann in starke Salpetersäure eingetragen und damit auf dem Wasserbade erwärmt. In wieder etwa 24 Stunden vollzieht sich die Reaktion nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrophenolsulfosäure}}{C_6H_2(NO_2)_2{<}^{OH}_{SO_3H}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Pikrinsäure}}{C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Dann wird in kupfernen Schleudern abgeschleudert, mit warmem Wasser durchgerührt, zum zweiten Male geschleudert und getrocknet; das Präparat ist fertig.

Das andere Verfahren ist:

2. Phenolsulfosäure wird in einen Überschuß von Salpetersäure eingegossen, so daß gleich Pikrinsäure entsteht. Dabei muß der Zufluß langsam stattfinden, wenn nicht viel salpetrige Säure und rote Dämpfe entweichen sollen. Er dauert etwa zehn Stunden und muß geregelt werden. Natürlich ist auch dann noch auf die Dämpfe besonders zu achten.

Bei so langer Dauer der Operation ist es am besten, ein System von Krügen vorzulegen, wie es bei der Absorption der Salzsäure erklärt und gezeigt wurde. Wenn in den Krügen etwas Wasser ist und in die Arbeitsgefäße die Luft zutritt, so wird aus den roten Dämpfen Salpetersäure regeneriert in der bei Schwefelsäure auseinandergesetzten Weise. Auch bei der ersten Art der Arbeit ist ein solcher Apparat zweckmäßig.

Man beachtet dann auch den Schornstein, an dem sich kein roter Dampf zeigen darf, wenn nicht übler Einfluß auf die Umgebung eintreten soll. Die nach dem zweiten Verfahren hergestellte Pikrinsäure wird in Schleudern abgewaschen und dann vollständig in warmem

Wasser gelöst, so daß sie wieder auskristallisiert und Nebenprodukte in der Lauge bleiben. Das ist das bessere Verfahren.

Außerdem kann man vom Chlorbenzol ausgehen, dieses nitrieren, so daß ein bis zwei Nitrogruppen. eintreten, dann das Chlor durch Hydroxyl ersetzen und schließlich nochmals nitrieren. Die Darstellungsweise ist sehr eingehend erwogen worden, nachdem bei der zuerst erwähnten eine heftige Explosion (in Griesheim) vorgekommen war.

Schließlich muß die für Sprengzwecke zu benutzende Säure scharf mit warmer Luft, etwa drei Tage, getrocknet werden oder schneller mit Hilfe von Luftpumpen. Letzteres hat aber die bei Pulver hervorgehobenen Bedenken.

Weitere Versuche haben ergeben, daß außer der Pikrinsäure Trinitro- und Dinitroderivate von Benzol und Toluol, sowie Nitronaphthalin für Sprengzwecke zu benutzen sind.

Namentlich Trinitrotoluol, $C_6H_2{}^{CH_3}_{(NO_2)_3}$, kommt in seinen Wirkungen der Pikrinsäure sehr nahe. Es hat den Vorzug, nicht sauer zu sein, und wird zu Granatfüllungen benutzt.

Es wird dargestellt, indem man zuerst Dinitrotoluol macht und dies einer zweiten Nitrierung unterwirft.

Außerdem hat nun das Kaliumchlorat sowie das Kaliumperchlorat einige Bedeutung erlangt. Ihre Benutzung ist vom nationalökonomischen Standpunkt sehr wünschenswert[1]), weil wir alle Rohstoffe dafür im Lande haben, also nicht auf südamerikanische Lager oder norwegische Wasserfälle angewiesen bleiben, wenn der große Bedarf an Stoffen für die Sprengstoffindustrie befriedigt werden soll.

Natürlich stellt die Einführung neuer Stoffe aber wieder Forderungen, welche nur langsam zu erfüllen sind. Bei dem Kaliumchlorat muß der großen Empfindlichkeit gegen Reibung und Stoß Rechnung getragen werden dadurch, daß man Sfoffe zusetzt, die die Reibung aufheben, also Öl, Harz usw.

Vorschriften für **Chloratsprengstoffe** sind folgende:

1. mit Öl:

Cheddit Nr. 41 besteht aus:		Cheddit Nr. 60 aus:	
Kaliumchlorat .	80 Teilen,	Kaliumchlorat .	80 Teilen,
Nitronaphthalin .	12 «	Nitronaphtalin .	10 «
Rizinusöl . . .	8 «	Dinitrotoluol . .	2 «
		Rizinusöl . . .	8 «

Die Cheddite werden hergestellt, indem man die Nitroverbindungen

[1]) Vgl. H. Wichelhaus, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1909, S. 343.

schmilzt, Rizinusöl zusetzt und feingepulvertes Kaliumchlorat allmählich einträgt. Die Mischung wird durch Kneten, Ausrollen zu Platten und nochmaliges Durchkneten möglichst gleichförmig gemacht, um dann in Papierpatronen eingestampft zu werden, welche man mit Paraffin überzieht, indem man sie ganz in geschmolzenes Paraffin eintaucht. Dadurch ist die Wirkung von Stoß und Reibung möglichst aufgehoben.

2. Außer dem Öl dient Harz.

»Silesia-Sprengpulver« wird gemacht, indem man 10 Teile Harz und 1 Teil Stärkemehl mit Salpetersäure behandelt und das entstandene Produkt auswäscht, um es dann in Mengtrommeln mit feingepulvertem Kaliumchlorat zu vermischen. Das Gemisch wird mit Alkohol versetzt, durchgeknetet und diese Operation wiederholt, bis die Masse beim Verreiben körnig wird.

Überhaupt können Stoffe, die geeignet sind, die Wirkung von Stoß und Schlag zu vermindern, angewendet werden, z. B.

3. das Produkt der Einwirkung von Stearinsäure auf Natriumaluminat.

Endlich ist neben dem Chlorat das **Kaliumperchlorat**, $KClO_4$ als weniger empfindlich in Gebrauch gekommen.

Auch hat sich die Möglichkeit ergeben, die explosive Mischung erst unmittelbar vor dem Gebrauch, also im Bergwerk herzustellen. Man versendet also Patronen, die nur Chlorat enthalten, taucht sie vor dem Gebrauch in eine flüssige Substanz, die mit dem Chlorat ein explosives Gemenge bildet, und bringt sie gleich nachher in das Bohrloch.

Im ganzen sind also viele und verschiedenartige Stoffe in Benutzung. Das ganze Gebiet der Explosivstoffe ist infolgedessen neu bearbeitet worden, und man erkennt jetzt wesentlich zwei Fortschritte.

I. Neben dem Schwarzpulver, welches Jahrhunderte hindurch fast der einzige im Gebrauch anerkannte Explosivstoff war, haben sich Schießmittel und Sprengstoffe, welche den besonderen Anforderungen entsprechen, eingeführt. Diese Anforderungen sind in der Tat recht verschieden. Von der Schrotflinte auf der Jagd wird etwas wesentlich anderes verlangt, als von dem schweren Küstengeschütz. Nicht nur die Menge des Schießmittels ist für die beiden anders zu bemessen, sondern die Mittel selbst sind verschieden, wie erörtert wurde.

Noch größer sind die Unterschiede bei der Sprengarbeit. Es ist etwas ganz anderes, wenn ein Schiefersteinbruch systematisch abzusprengen ist, so daß man möglichst große Platten erhält, als wenn ein Tunnel durch Sprengschüsse hergestellt wird, wo es sich nur um Forträumen des Gesteins handelt; man braucht andere Sprengstoffe im Salzbergwerk, als in den Kohlenflözen und wieder andere für Eisenerz.

Für alle diese Verwendungen bietet die Industrie der Explosivstoffe nun besondere, dem Zweck angepaßte Mittel. Das ist der erste, in der Sache selbst liegende Fortschritt, welcher in Zahlen etwa so zu erkennen ist:

Allein in Deutschland gibt es etwa 160 Fabriken, welche Zündmittel, Schießmittel und Sprengstoffe herstellen. Dies geschieht in solchem Umfange, daß wir nicht allein den Bedarf der inländischen Bergwerke, der Tunnel- und Wegebauer befriedigen, sondern noch jährlich für etwa 40 Millionen Mark ins Ausland versenden.« [1])

Obwohl nun dadurch die Benutzung der Explosivstoffe viel umfangreicher und mannigfaltiger geworden ist, hat sich

II. die Sicherheit im Verkehr mit diesen Stoffen erhöht. Das ist der zweite, nicht weniger wichtige Fortschritt. Dieser liegt darin begründet, daß bei neueren Schießmitteln und Sprengstoffen die Wirkung noch mehr von den Bedingungen abhängt, als dies schon bei dem Schwarzpulver der Fall ist.

Schießbaumwolle und Nitroglyzerin brennen, wie erwähnt, unter gewissen Bedingungen ruhig ab, einzelne Gemenge derselben sogar so ruhig, daß man ausblasen und ausdrücken kann. Unter anderen Umständen wirken diese Stoffe und ihre Gemenge äußerst kräftig. Man kann demgemäß bei allen neueren Explosivstoffen im allgemeinen Verkehr große Sicherheit schaffen, während man andererseits durch die Art der Verwendung jeden Frfolg erzielt.

Dies hat allmählich zu der Herstellung besonderer »Sicherheitssprengstoffe« geführt. Diese Bezeichnung, die zuerst wie eine contradictio in adjecto erscheint, hat in der Tat ihren vollen Sinn.

Der Typus der Sicherheitssprengstoffe ist der Ammoniaksalpeter. Das Amoniumnitrat, welches im allgemeinen Verkehr gar keine besondere Gefahr bedingt, ist unter Umständen ein Sprengstoff. Es zerfällt durch starken Stoß von Knallquecksilber nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4 \cdot NO_3} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Man kann daher noch Wasserstoffverbindungen, die durch den Sauerstoff verbrannt werden, zusetzen und hat viele Sicherheitssprengstoffe im Gebrauch, die aus Ammoniumnitrat mit etwas Harz, Wachs usw. bestehen. Dazu kommen ebenso viele Gemische von Ammoniumnitrat mit Nitroverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, also mit Dinitrobenzol usw., ferner mit Anilin, Salpeter usw.

Die auffallende Bezeichnung ist zunächst insofern richtig, als auch

[1]) Vgl. F. Fischer, Jahresbericht für technische Chemie, (Leipzig 1906,) 589.



diese Gemenge im allgemeinen Verkehr ungefährlich sind, weil sie durch gewöhnliches Feuer, gewöhnlichen Stoß oder Schlag zu keiner besonderen Wirkung gebracht werden, obwohl ein Sprengstoff daraus wird, wenn man den Zerfall durch diese oder jene besondere Wirkung, z. B. durch die Initialwirkung des Knallquecksilbers, hervorruft.

Die Bezeichnung »Sicherheitssprengstoff« hat aber noch einen anderen Sinn; nämlich daß gewisse Sprengstoffe in Bergwerken zu verwenden sind, ohne schlagende Wetter zu veranlassen, selbst wenn explosive Gasgemenge vorhanden sind. Das Gasgemenge, um das es sich hauptsächlich handelt, ist Grubengas, d. h. Methan und Luft. Es entzündet sich erst bei 2200°. Wenn also die Verbrennungstemperatur des verwendeten Sprenstoffs unter 2000° bleibt und man seine Menge richtig bemißt[1]), so ist auch insofern Sicherheit geschaffen, als die Explosion von Gasen vermieden wird.

Dies trifft bei Ammoniumnitratsprengstoffen der bezeichneten Art ebenfalls zu. Außerdem hat man, nachdem die Aufmerksamkeit einmal hierauf gelenkt war, andere Mittel gefunden, die Explosionstemperatur — die bei Schwarzpulver gerade an der Grenze von 2000°, bei Zellulosenitrat und Propenylnitrat erheblich höher liegt — zu erniedrigen. Namentlich geschieht dies durch Zusatz von Salzen, die Kristallwasser enthalten.

Umgekehrt kann man auch die Temperatur erhöhen, wo dies erwünscht ist. Das führt zu den sogenannten **Aluminiumsprengstoffen.** Sie enthalten Ammoniumnitrat und Aluminiumpulver, welches durch seine Verbrennungswärme die Wirkung erhöht.

Überhaupt ist es ja nicht schwer, starke Explosionswirkungen mit den heutigen Mitteln hervorzurufen; es sind aber durchaus nicht alle diese Wirkungen benutzbar, wie folgendes Beispiel zeigt.

Mit flüssiger Luft ist es leicht, explosive Mischungen herzustellen. Man braucht nur Mineralöl durch poröse Stoffe — Kieselgur u. dgl. — aufsaugen zu lassen, flüssige Luft zuzufügen und das Gemenge durch Knallquecksilber zur Reaktion zu bringen, so erzielt man eine heftige Wirkung.

Die Unsicherheit der Präparate liegt aber auf der Hand; die flüssige Luft ist ein Gemenge, aus welchem der Stickstoff schneller verdampft als der Sauerstoff, so daß jedes damit hergestellte Gemenge seine Zusammensetzung ändert, auch wenn es erst an Ort und Stelle hergestellt wird.

Die Sicherheit im Verkehr und bei der gewöhnlichen Handhabung

[1]) Vgl. C. E. Bichel, Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe. (1902.)

ist es aber, die bei der großen Auswahl, die wir haben, nun von jedem allgemein einzuführenden Explosivstoff verlangt wird. Erst wenn diese feststeht, ist es zulässig, ein Schießmittel dem Soldaten, einen Sprengstoff dem Bergarbeiter in die Hand zu geben; dann erst haben diese Stoffe wirkliche Bedeutung. Deshalb hat das Schwarzpulver noch seinen Wert, und deshalb prüft man im allgemeinen auf die Wirkung.

Die eben hervorgehobene Sicherheit im Verkehr und Sicherheit bei der Benutzung durch Soldaten, Bergarbeiter usw. beruht auf eingehender Prüfung der Explosivstoffe. Für diese schon bei dem Schwarzpulver als unentbehrlich bezeichnete Prüfung gibt es ausgebildete Methoden.

Schon der Knallsatz, mit welchem Zündhütchen und Sprengkapseln gefüllt werden, wird auf seine Wirkung geprüft, indem man die Kapsel auf einer Bleiplatte abschießt und die Tiefe bzw. den Umfang der entstehenden Höhlung mißt.

Für Schießmittel und Sprengstoffe gibt es meistens Abnahmebedingungen, die von der Militärbehörde und von anderen gestellt werden. Deren Erfüllung ist nachzuweisen auf Grund regelmäßig auszuführender Proben. Die Grundsätze, nach denen man bei Schießpulver verfährt, gehen aus folgenden Andeutungen hervor.

1. An einer starken, zweischenkligen Feder aus Stahl läßt sich ein kleines Rohr, welches genügend stark ist und mit einer kleinen Menge irgendeines Pulvers geladen wird, so anbringen, daß durch den Schuß die beiden Schenkel der frei aufzuhängenden Feder einander genähert werden. Dadurch wird eine Marke verschoben und die Verschiebung abgelesen.

Man mißt also die Wirkung einer kleinen Menge. Dies geschieht auch in folgender Weise.

2. Die sogenannten ballistischen Pendel dienen zur Messung der Kraft eines Schießpulvers in der Weise, daß man die Kugel aus bestimmter Entfernung gegen einen Pendel schießt. Der Ausschlag des Pendels gibt dann den Maßstab für die geäußerte Wirkung. Eine andere Messung ist die folgende.

Der Druck, welcher von den Gasen, die bei irgendeiner Explosion entstehen, ausgeübt wird, ergibt sich aus der sogenannten Stauchung von Kupferzylindern. Man läßt die Explosion einer kleinen Menge der zu prüfenden Substanz in einer Stahlkammer von bekanntem Rauminhalt erfolgen. Die Kammer ist an der einen Seite durch einen verschiebbaren Stahlstempel verschlossen; dieser Stempel überträgt den Gasdruck auf Kupferzylinder von 8 mm Durchmesser und 13 mm Höhe, sodaß diese »gestaucht« werden. Die Zusammenpressung des Kupfers

gibt den Maßstab für den Gasdruck; z. B. ergibt sich für Zellulosenitrat ein Gasdruck bis zu 4000 kg auf den Quadratzentimeter.

3. Besonders aber wird, wie schon erwähnt, die »Wirkung der Schießmittel« in der Weise ermittelt, daß man die Zeit bestimmt, in welcher die abgeschossene Kugel einen bestimmten Raum durchfliegt. Dies geschieht mit Hilfe des elektromagnetischen Chronographen, den die Figur 66 wiedergibt.

Man hat an großem hölzernen Stativ zwei Metallstäbe hängen, einen sehr langen und einen kurzen, die beide durch Elektromagnete gehalten werden und bei Unterbrechung des Stromes bzw. zweier Ströme fallen. Auf den langen Stab schiebt man beim Gebrauch des Apparates Hülsen aus weichem Metall, welche leicht zu ritzen sind und eine Marke annehmen.

Der kurze Stab löst, wenn er fällt, eine Feder, wodurch ein Messer vorschnellt, so daß die Hülse geritzt wird und die Marke entsteht. Das Ganze ist auf $^1/_{10}$ Sekunde Zeitunterschied eingestellt, d. h. wenn der große Stab zuerst fällt, der kleine um $^1/_{10}$ Sekunde später, kommt die Marke mitten auf die Hülse.



Fig. 66. Chronograph.

Durch den Schuß, welcher mit der Normalmenge irgendeines zu prüfenden Pulvers und mit Normalkugel abgegeben wird, löst man beide Elektromagnete hintereinander, und zwar so, daß ungefähr $^1/_{10}$ Sekunde dazwischen liegt. Die Kugel zerreißt nämlich einen feinen

Draht, indem sie den Gewehrlauf verläßt: der große Stab fällt. Sie schlägt in 100 m Entfernung gegen eine Scheibe und unterbricht den zweiten Strom: der kleine Stab fällt.

Wenn dabei 100 m genau in $^1/_{10}$ Sekunde durchflogen werden, kommt die Marke gerade in die Mitte der langen Hülse, bei Abweichungen etwas mehr nach oben oder nach unten. Diese Abweichung wird gemessen.

Die Wirkung der Sprengstoffe mißt man nach dem schon bei den Zündmitteln erwähnten Prinzip wie folgt:

Ein Bleiklotz von 200 mm Höhe und 200 mm Durchmesser hat eine Ausbohrung von 125 mm Tiefe und 25 mm Durchmesser. In diese Ausbohrung paßt die Sprengstoffpatrone von 10 g Gewicht, deren Wirkung zu messen ist. Sie wird durch Initialzündung abgeschossen und bewirkt eine Ausbauchung, deren Größe den Maßstab für die Wirkung gibt. Vorher und nachher wird durch Eingießen von Wasser die Anzahl der Kubikzentimeter, welche den Hohlraum ausmachen, festgestellt.

Von 62 ccm Höhlung ausgehend, kommt man durch die Wirkung von 10 g Chloratsprengstoff dazu, daß sich eine Höhlung von 263 ccm bildet. Die Wirkung, die sich in dem weichen Blei so verrät, ist groß genug, um gewisse Mengen Erz und Stein, d. h. spröde Stoffe, in brauchbarer Weise zu sprengen.

Die Wirkung von Dynamit ist erheblich größer, wie der Vergleich mit anderen Bleiklötzen zeigt. Überhaupt bekommt man dadurch den Maßstab des Vergleichs in die Hand.

Außer diesen Prüfungen sind Vorsichtsmaßregeln sowohl beim Betriebe der Fabriken, wie beim allgemeinen Verkehr mit Explosivstoffen wesentlich. Sie leiten sich von einem gemeinsamen Gesichtspunkt ab, und zwar davon, daß, wie zu Anfang hervorgehoben wurde, das Verhalten dieser Stoffe von den Bedingungen abhängig ist. Man kann also ein Maximum und ein Minimum der Wirkung erzielen. Bei der regelrechten Benutzung bringt man das Maximum meistens dadurch zustande, daß man die Explosivstoffe fest einschließt.

Deshalb stampft man Pulver fest in die Patronen ein; diese haben meistens einen Blechmantel im Innern, wenn sie nicht ganz aus Metall bestehen, so daß die Ladung von Pulver mit der vorgelegten Kugel oder dem vorgelegten Schrot in abgeschlossenem Raume ist. Ferner passen die sogenannten Patronen genau in das Gewehr oder Geschütz. Sie können ganz klein, von gewöhnlicher Größe oder auch sehr groß sein; immer haben sie das Kaliber des Gewehrlaufs oder Geschützrohrs. Es bleibt zwischen beiden kein freier Raum.

Was die Sprengwirkung betrifft, so wurde der Einschluß von Sprengstoff schon an dem Beispiele des Sprengens von Steinsalz erläutert. Derselbe Grundsatz kommt zur Geltung, wenn es sich um die Herrichtung von Sprengpatronen für Geschütze handelt.

Wie die Figur 67 erkennen läßt, enthalten »Sprenggranatpatronen« und »Schrapnellpatronen« erstens in dem hinteren Teil die Ladung von Schießwollpulver mit der Zündpille, zweitens in dem vorderen Teile, der durch den Schuß fortgeschleudert wird, eine zweite Zündpille, welche durch Aufstoßen des Geschosses zur Geltung kommt, und drittens die Sprengladung.

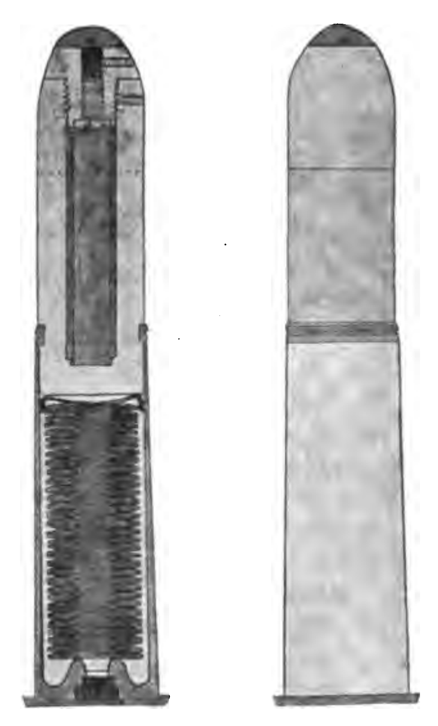


Fig. 67. Sprengpatronen.

Die letztere besteht aus:

a) Pikrinsäure; sie ist mit Hilfe einer Harzmasse fest in den hohlen Metallkegel eingepaßt, so daß dieser bei erfolgender Zündung in Stücke zerspringen muß. Außerdem wird aber durch Vorversuche alles genau abgepaßt, um das Maximum der Wirkung zu erzielen. Wenn der Sprengstoff nicht geeignet oder das Material der Granate zu spröde ist, gibt es lauter kleine Partikel, die keine genügende Wucht haben. So ist es bei vielen russischen Granaten gewesen, die den Japanern nur wenig Schaden zufügten, obwohl sie an der richtigen Stelle einschlugen.

Die Sprengladung kann auch bestehen aus:

b) Schwarzpulver, welches eine Anzahl durch Harzmasse verbundener Kugeln umherzuschleudern bestimmt ist.

Alle die Stoffe, die wirken sollen, Knallquecksilber, Schießwollpulver, Pikrinsäure und Schwarzpulver, sind fest eingeschlossen. Dadurch wird das Maximum der Wirkung erzielt, nämlich, daß ein richtiges Geschoß noch in weiter Entfernung große Zerstörung anrichtet.

Will man das Gegenteil, nämlich das Minimum einer schädlichen

Wirkung in allen denjenigen Fällen, in denen unbeabsichtigte Explosion als möglich ins Auge gefaßt werden muß, so heißt es zunächst: man lasse für diese trotz aller Vorsichtsmaßregeln etwa eintretende Explosion möglichst freien Raum, so daß ihre Wirkung abgeschwächt wird.

Dieser einfache Grundsatz ist zwar, wie sich bei näherer Betrachtung ergibt, nicht überall zur Geltung zu bringen, aber doch in vielen Fällen, namentlich beim Betriebe der Fabriken.

Auch kann man in der Fabrikation meistens die Anhäufung großer Mengen vermeiden.

Sprengstoffabriken sind also insofern besonders eingerichtet, als man die Arbeiten auf viele einzelne Gebäude verteilt, diese verhältnismäßig klein macht und auf einem großen Areal so anordnet, daß sich etwaige Explosionen nicht von einem Gebäude auf die anderen übertragen können.

Ferner sucht man diese möglichen Explosionen dadurch weniger schädlich zu machen, daß man ihnen den Weg ins Freie bahnt. Dies geschieht zunächst dadurch, daß man die Gebäude mit Wällen umgibt und die Dächer leicht arbeitet. Die Folge davon ist, daß die Decke dem Stoße einer Explosion nachgibt und die Wirkung sich nach oben hin verliert. Aus demselben Grundsatz hat sich das sogenannte Ausblasesystem entwickelt; man macht drei Seiten der Gebäude, in denen gefährlicher Betrieb ist, stark und die vierte schwach wie die Decke. Liegt nun die vierte Seite gegen einen Berg, einen Wald oder eine Wasserfläche, so hat auch deren Nachgeben keine schweren Folgen für die Umgebung.

Im übrigen muß natürlich in solchen Gebäuden der Bewegungsmechanismus von außen geleitet werden, so daß keine Arbeiter im Innern zu bleiben genötigt sind.

Anders steht es mit den Magazinen, in denen bestimmungsgemäß große Mengen von Explosivstoffen anzuhäufen sind. Sie können nur durch starke Wälle geschützt werden und müssen im Freien liegen. Die isolierte Lage eines solchen Magazins läßt es dann wieder untunlich erscheinen, daß das Ganze leicht aus Holz ausgeführt wird, um keine schweren Schleuderstücke zu geben, weil die hölzernen Gebäude dem Einbruch und Diebstahl zugänglich sind.

Deshalb mußte ein besonderer Baustoff für Magazine gesucht werden, und es hat sich bei den hierzu angestellten Versuchen Kiesbeton, d. h. durch Zement zu festen Massen verbundener Kies, als geeignet erwiesen.

Bei diesen mit Schwarzpulver und mit Sprengstoffen ausgeführten Versuchen wurden die aus Kiesbeton bestehenden Wände der Magazine

durch die Explosion zerpulvert, ohne gefährliche Schleuderstücke zu geben, und nur die eisernen Türen lieferten zunächst weit fliegende Stücke. Infolgedessen macht man nun die Magazine aus Kiesbeton und setzt Holztüren ein, die mit Eisenblech beschlagen sind. So wird die nötige Sicherheit gegen Einbruch geschaffen, und man hat doch nicht mit groben Schleuderstücken zu rechnen, wenn etwa eine Explosion eintritt.

Natürlich ist die Lufterschütterung in solchem Falle immer eine bedeutende. Überhaupt kann man die Gefahr nicht beseitigen; man hat aber die Pflicht, sie so klein wie möglich zu machen. Das bleibt auf diesem Gebiete der leitende Gesichtspunkt, und zwar handelt es sich ferner um den allgemeinen Verkehr mit Explosivstoffen auf Eisenbahnen, Dampfschiffen usw.

Auch in diesem Zusammenhange muß die nötige Sicherheit durch Vorschriften über Art der Verpackung usw. gegeben werden. Da solche Vorschriften aber den Verkehr erschweren und verteuern, so kommt ein Staat mit übertrieben strengen Vorschriften in Rückstand gegen andere; denn es ist nicht nötig, dasselbe für Sicherheitssprengstoffe zu verlangen, wie für Dynamit usw. Es kommt also die Forderung der Abstufung nach dem Grad der Gefährlichkeit hinzu. Demgemäß teilt man die große Zahl der im Verkehr befindlichen Sprengstoffe in Klassen ein; z. B. unterscheidet man:

1. solche, die gefährlicher sind als Pikrinsäure, z. B. Dynamit, Zellulosenitrat, Chloratmischungen usw. Diese werden nur unter ganz besonderen, dafür angegebenen Bedingungen zur Eisenbahnbeförderung zugelassen. Daneben gibt es

2. solche, die nicht gefährlicher sind als reine Pikrinsäure, z. B. Ammoniaksalpeter, aromatische Nitroverbindungen usw. Diese werden, sachgemäß verpackt, zur Beförderung zugelassen, wenn von einem vereideten Chemiker bescheinigt ist, daß sie sich bei angestellten Versuchen nicht gefährlicher als Pikrinsäure erwiesen haben.

Diese in jedem einzelnen Falle anzustellenden Versuche sind vorgeschrieben wie folgt (vgl. Nr. LIII a der Verkehrsordnung der Eisenbahnen Deutschlands):

»1. 0,5 g werden, in Stanniol eingeschlagen, auf einen Messingklotz gelegt. Dann wird ein scharfkantiger Eisenstab mit einer unteren Schlagfläche von 1 qcm aufgesetzt, und darauf werden mit einem eisernen Hammer, der 1 kg schwer ist, feste Schläge geführt.

2. 2,5 g werden in einer Eisenschale auf mindestens 200° C erhitzt und dann durch eine Flamme zur Entzündung gebracht.

3. 0,5 g werden auf einmal auf ein rotglühendes Platinblech geworfen.

4. 3 g werden in ein gewöhnliches Reagenzglas gefüllt. In die Mitte der Probe wird dann eine Zündschnur eingeführt und entzündet.« .

Die Probe besteht also in einem Versuch, welcher das Verhalten gegen Stoß und Schlag feststellt, und in mehreren Versuchen der Erhitzung bzw. Entzündung.

So, wie man nun hierbei mit Pikrinsäure vergleicht und danach einteilt, so kann man mit einer anderen, rein darzustellenden und einen gewissen Grad der Explosivwirkung zeigenden Substanz vergleichen. Man kann aber auch mit dem Fallhammer prüfen und nach der Fallhöhe in Zentimetern, welche die Entzündung hervorbringt, einteilen. Denn bei einer gewissen Fallhöhe wird jede hier in Betracht kommende Substanz und jedes Gemenge entzündet, z. B. Schwarzpulver, welches manchem schwächeren Schlage widersteht, bei 100 cm Fallhöhe durch Gewicht von 2 kg.

Ebenso kann man die Temperatur bestimmen, bei welcher kleine Mengen zur Explosion kommen, ähnlich wie die Stabilität ermittelt wird durch langes Erhitzen auf bestimmte Temperatur und dabei eintretende Abspaltung von Stickstoff oder Stickstoffoxyden.

Kurz, die Eigenschaften der Explosivstoffe, die in der einen oder anderen, bezeichneten Weise zu ermitteln sind, führen ebenso zu der Einteilung in Klassen und zur Ableitung der für den Verkehr erforderlichen Vorschriften, wie sie für die Darstellung und alles Übrige von wesentlicher Bedeutung sind und in diesem Sinne immer hervorgehoben wurden.

Phosphor.

Wie die Stickstoffverbindungen maßgebend sind für die Explosivstoffe, so gebraucht man meistens Phosphor für die Zündwaren.

Es folgen hiernach mit Rücksicht auf die Industrie der Zündwaren und die Phosphorverbindungen, die in der Technik gebraucht werden, die Eigenschaften des Phosphors. Das Element kommt in verschiedenen Formen vor und hat demgemäß verschiedene Eigenschaften, die sich auf die als »weißer« und »roter« Phosphor bezeichneten Formen beziehen.

a) Der weiße Phosphor ist vor Licht und Luft zu schützen, wenn er unverändert bleiben soll. Er ist dann farblos und durchscheinend, bei gewöhnlicher Temperatur wachsartig, in der Kälte spröde und schmilzt bei 44 ° C. Sein Siedepunkt liegt bei 290 ° C. Dieser Phosphor hat das spezifische Gewicht von 1,83 und löst sich in Wasser nur so weit, daß er dem letzteren einen Geschmack und einen Geruch

gibt, nach Knoblauch. Der wachsartige oder harte ist kaum zu zerreiben, daher praktisch nur durch Schmelzen zu zerkleinern.

Die Löslichkeit in Wasser wird durch Alkalien erhöht. Alkohol und Äther lösen ihn einigermaßen, ebenso fette und ätherische Öle. Das eigentliche Lösungsmittel aber ist Schwefelkohlenstoff. Aus der Lösung kristallisiert der Phosphor im regulären System. An der Luft oxydiert er sich. Bis auf 60° C. erwärmt, entzündet er sich. Diese Temperatur muß auch bei der Reibung erreicht werden, wenn nicht oxydierende Stoffe mitwirken. Sehr feine Verteilung begünstigt die Entzündung, so daß diese bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wenn sich der Phosphor aus der Lösung ausscheidet. Vielleicht tritt dabei Ozon zu. Das Verbrennungsprodukt ist festes, weißes Phosphorsäureanhydrid, welches unter Wasseraufnahme an der Luft in sirupöse Phosphorsäure übergeht:

$$\underset{\text{Phosphorsäureanhydrid}}{P_2O_5} + 3H_2O = \underset{\text{Phosphorsäure}}{2PO_4H_3}$$

Weißer Phosphor ist giftig, sowohl innerlich genossen als äußerlich dem Blute zugeführt. Auch der Dampf wirkt auf die Dauer schädlich, wenn sich Angriffsstellen vorfinden. Dies sind besonders kariöse Zähne; es entsteht »Phosphor-Nekrose«, eine Krankheit, welche auf eine Lockerung der Kinnladen hinausläuft und böse Folgen hat.

b) Der rote Phosphor ist sehr verschieden von dem weißen; doch bildet er sich aus dem letzteren mit Leichtigkeit. Weißer Phosphor verändert sich schon durch die Einwirkung des Lichtes merklich und nimmt eine rote Farbe an. Erhitzt man ihn unter Abschluß von Luft, so beginnt die Veränderung bei 215°; bei 240—250° wird sie leicht vollendet. Bei 260° findet jedoch ein Zurückgehen statt, und bei 290° entsteht wieder weißer Phosphor.

Roter Phosphor kristallisiert hexagonal, ist unlöslich und schwer verbrennlich. Kristalle sind schwer zu erhalten. Man hat ein glanzloses, dunkelrotes Pulver oder eine glänzende Masse mit muschligem Bruche. Sein spezifisches Gewicht ist 2,1. Im Magen wird er nicht oxydiert; er ist nicht giftig. Er entzündet sich erst bei etwa 200°. Mit chlorsaurem Kali und ähnlichen Stoffen vermischt, explodiert er beim Schlagen und zwar sehr leicht.

Häufig schließt der rote noch weißen Phosphor ein und zeigt dann ein anderes Verhalten.

Vorkommen. Keine der beiden Formen des Phosphors kommt in der Natur vor. Um so verbreiteter sind die Säuren bzw. ihre Metallverbindungen, unter denen das Kalksalz besonders wichtig ist,

Diese Phosphate bilden:

1. einen Hauptbestandteil der menschlichen und tierischen Knochen. Das Calciumphosphat, $(PO_4)_2 Ca_3$, ist es, dessen starkes Vorkommen den Beweis, daß wir Phosphorverbindungen als Nahrungsmittel gebrauchen, am deutlichsten liefert.
2. Als Nebenbestandteile finden sich Phosphorverbindungen in vielen Eisenerzen. Da solche Erze im größten Maßstabe verarbeitet werden, ist die dabei gewonnene Schlacke, die sogenannte »Thomasschlacke«, ein Nebenprodukt, in welchem Phosphorverbindungen reichlich zu Gebote stehen.
3. Ferner gibt es mehrere Mineralien, die wegen ihres hohen Phosphorsäuregehalts den Namen Phosphorite führen. Dazu gehört z. B. der Apatit, $3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$ bzw. $CaFl_2$, der Staffelit von Staffel im Lahntale, der Sombrerit u. a. Besonders reichlich kommen diese Phosphorite in Florida vor, so daß Amerika auch in dieser Beziehung eine große Rolle auf dem Weltmarkte spielt. Die Floridaphosphate enthalten meistens Eisen- und Fluorverbindungen neben etwa 80 % Phosphat.

Nordafrika, namentlich Algerien liefert auch solche Phosphate und zwar 1907 schon über 1 000 000 Tonnen. Die reichsten, aus Algerien, haben zwar nur 63—70 % Phosphat, dabei aber den Vorzug, frei von Eisen und Aluminium zu sein, so daß sie sich zur Darstellung wasserlöslichen Superphosphats eignen.

Auch unsere Kolonien fangen an Phosphorite zu liefern. Bei allen Phosphoriten ist aber mit Fluorverbindungen zu rechnen.

Der Guano ist ein phosphorsäurereicher Rohstoff, der im wesentlichen aus den Exkrementen von Vögeln besteht. Die Koprolithe sind zu Tricalciumphosphat allmählich umgewandelte Exkremente von Sauriern des Jura (England).

Alle diese Rohstoffe können als Düngemittel dienen, d. h. den Pflanzen die Phosphorverbindungen liefern, deren sie bedürfen und die wir in Form von Pflanzennahrung zu uns nehmen.

Nur die Bedingungen sind verschieden. Die Pflanzenwurzel kann durch ihre sauren Säfte allmählich unlösliche Salze, sogar hartes Gestein aufnehmen. Wenn aber in kurzer Zeit, für die nächste Ernte, Wirkung eintreten soll, muß das unlösliche Phosphat entweder sehr fein gemahlen werden, was bei der Thomasschlacke genügt, oder durch besondere Vorarbeit löslich gemacht werden.

Deshalb findet das »Aufschließen« der Phosphate in sehr großem Maßstabe statt. Im Anschlusse daran hat die Bestimmung der Phosphor-

säure bzw. des phosphorsauren Kalks in Rohphosphaten und aufgeschlossenen Phosphaten weitere Ausbildung erfahren.

Ferner hat sich nach der Entwicklung des Betriebes der Aufschließung zuerst auch die Darstellung des Elements darauf gestützt. Sie hat sich aber nun selbständig entwickelt. Wir kommen also zur **Darstellung löslicher Phosphate und Darstellung des Phosphors.**

Wenn, wie es früher allgemein geschah, hierzu Knochen benutzt werden, so sind diese (durch Erhitzen) von dem Leim und anderen organischen Stoffen zu befreien. Dabei entsteht Ammoniak, Pyridin usw., indem schließlich weiße, wesentlich aus Phosphat bestehende Knochenasche zurückbleibt.

Da dies mit der Entwicklung sehr übelriechender und schwer zu beseitigender Dämpfe verbunden geht, so ist man allmählich auf die Phosphorite übergegangen und benutzt nun wesentlich diese zur Herstellung löslicher Phosphate. Beide Rohstoffe, sowohl die Knochenasche als die Phosphorite, enthalten ja denselben Hauptbestandteil.

Wiederum ist es die Schwefelsäure, welche in größtem Maßstabe und mit bestem Erfolge dazu verwendet wird, dieses in den Rohstoffen enthaltene Phosphat den verschiedenen Gebrauchszwecken nutzbar zu machen, durch folgenden Vorgang:

$$\underset{\text{Calciumphospat}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{saures Calciumphosphat}}{CaH_4(PO_4)_2} + \underset{\text{Gips.}}{2\,CaSO_4.}$$

Man erhält saures Calciumphosphat, löslich, und hat diesen Prozeß als den in vielen Fällen und in größtem Maßstabe zu vollziehenden anzusehen. Das Gemisch von saurem Phosphat und Gips heißt »Superphospat«. Die Landwirtschaft kann das Produkt als solches verwenden, weil der Gips ebenso wie das lösliche Phosphat dem Pflanzenleben dienstbar wird.

Die Reaktion findet bei gewöhnlicher Temperatur und gleichmäßig statt, wenn die Phosphorite fein gemahlen sind und in geeigneten Mischmaschinen mit Kammersäure von 50—55° Bé behandelt werden.

Nur kommt dabei in Betracht, daß die Phosphorite meistens Fluorcalcium enthalten und daher bei Behandlung mit Schwefelsäure Fluorwasserstoff abgeben, oder Kieselfluorwasserstoff, wenn Kieselsäure zugegen ist. Der Fluorwasserstoff ist sehr giftig und schadet der Vegetation. Es kommen daher alle Rücksichten, die bei Salzsäure erwähnt wurden, hier mit besonderer Strenge zur Anwendung.

Während man andere Säuren auf ein leichter zu erreichendes Maß beschränkt und zwar etwa so, daß in den abziehenden Gasen, welche dem Schornstein zugeführt werden so viel, wie 3 g Schwefelsäure (SO_3) im Kubikmeter entspricht, im Allgemeinen als ungefährlich angesehen wird,

verlangt man bei Fluorwasserstoff mit Recht, daß 1 cbm Gase nicht mehr Fluorwasserstoff enthalten dürfen, als $^1/_{10}$ g Schwefelsäure (SO_3) entspricht.

Die Waschvorrichtungen für die aus den Apparaten entweichenden Gase sind also nach dem bei Salzsäure gegebenen Schema herzurichten, aber sehr viel peinlicher zu kontrollieren, als dort. Denn es gibt Superphosphatfabriken, welche täglich etwa 100 kg Fluorwasserstoff entwickeln und bis auf den angegebenen Rest absorbieren müssen.

Zum Zerkleinern der etwas backenden, aus der Reaktion hervorgehenden Masse bedient man sich der sogenannten Schleudermühlen, die auch sonst in der Technik angewendet werden und als »Desintegratoren« bekannt sind. Sie zerkleinern, indem sie die lebendige Kraft einer rasch bewegten Masse plötzlich vernichten und eignen sich für alle etwas backenden Stoffe, wie Ton u. dergl.

Das Wesentliche dieser Apparate besteht darin, daß sie zwei aus eisernen Stäben bestehende Ringsysteme haben, welche sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Sie sind so zusammengestellt, daß die Ringe 1 und 3 nach rechts, die Ringe 2 und 4 nach links umlaufen, dabei aber 1 über 2, 2 über 3 usw.

Wird nun die backende Masse in die Mitte des ganzen in Drehung befindlichen Systems eingeworfen, so wird sie alsbald von den Stäben gefaßt und durch die Axifugalkraft nach außen geworfen. Dabei muß sie, zufolge der verschiedenen Bewegung der Ringe, 3—4 mal hin und her fliegen, so daß jedes Partikelchen einen Zickzackweg beschreibt, bis es nach außen gelangt. Dies ist durch Figur 68 erläutert.

Da nun dabei eine Erhitzung und Verdunstung von Wasser stattfindet, so kommt die vorher backende Masse gleichmäßig gepulvert nach außen.

Für Agrikulturzwecke ist das »Superphosphat« in dieser Form gleich zu verwenden.

Außerdem kann man das lösliche Phosphat zur Herstellung des Elements Phosphor benutzen, und zwar ist dies zuerst allgemein wie folgt geschehen. Man trennt durch Lösen in wenig Wasser von dem schwerlöslichen Gips, konzentriert die Lösung und vermischt sie mit gekörnter Holzkohle. Die Kohle, deren einzelne Körner etwa Linsengröße haben, saugt ungefähr das Vierfache ihres Gewichts an Lauge auf und wird damit zunächst getrocknet. Durch weiteres Erhitzen zerfällt dann das saure Phosphat, wie folgt, unter Wasserabgabe:

$$\underset{\text{saures Calciumphosphat}}{CaH_4(PO_4)_2} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Calciummetaphoshpat}}{Ca(PO_3)_2}$$

Wenn man das so erhaltene Calciummetaphosphat mit Kohle stark

erhitzt, so tritt Reduktion der Phosphorsäure ein, die nicht allein zu Phosphor, sondern auch weiter zu Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff und auch mit Kohlenstoff führt, je nach den Umständen. Der Vorgang ist also nicht einfach und nicht ohne unangenehme Nebenerscheinungen zu vollziehen. Er liefert aber Phosphor, etwa nach folgender Gleichung:

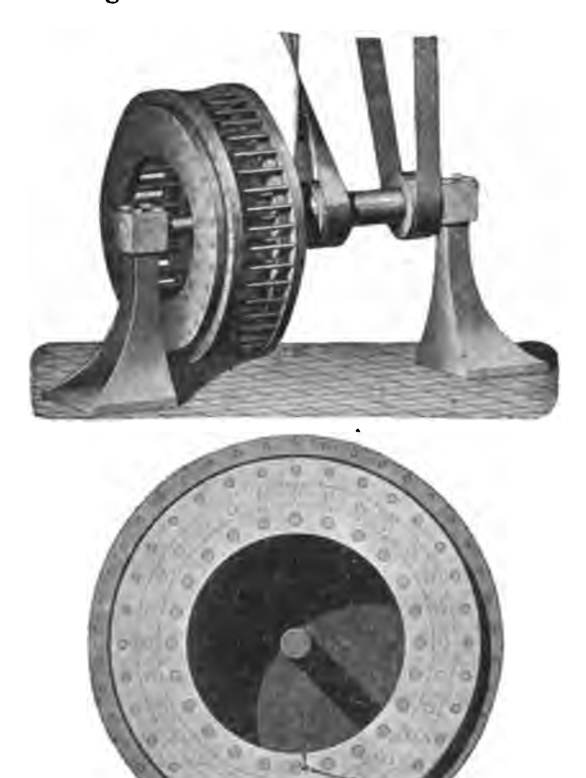


Fig. 68. Desintegrator.

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = 10CO + Ca_3(PO_4)_2 + 4P$$

Calciummetaphosphat Kohle Kohlenoxyd Calciumphosphat Phosphor.

Phosphorhaltige Gase fehlen dabei nicht.

Der Prozeß läßt sich leicht in passend hergerichteten Retorten mit Benutzung gewöhnlicher Feuerungen vollziehen, ist aber dann sehr belästigend. Die Mündung der Retorten führt man auf der dem Feuer abgekehrten Seite ins Freie und verbindet sie dort mit den Vorlagen.

Diese sind zwar mit Wasser beschickt, aber so, daß bei der Reaktion entstehende Gase ohne Absperrung weiter gehen.

Man hat entweder übereinander angeordnete Kasten, die durch seitliche Kanäle miteinander verbunden sind und den Gasen freien Weg lassen, oder nebeneinander stehende Gefäße, die unten Wasser enthalten und nur oben durch passende Rohre verbunden sind. Kurz, es muß ausgeschlossen sein, daß Wasser in die Retorte zurücksteigt.

Was den Gang der Arbeit und die Öfen betrifft, so verläuft alles um so glatter, je höher die Temperatur ist. Während bei gewöhnlicher Heizung kohlenstoffhaltige Phosphorverbindungen entweichen, die sehr übel riechen, entsteht bei hoher Temperatur nur Phosphorwasserstoff neben dem destillierenden Phosphor. Ferner bildet sich eine unveränderliche Schlacke an Stelle pulveriger, stark riechender Massen, wenn Kieselsäure mitwirkt.

Deshalb arbeitet man jetzt wesentlich in elektrischen Öfen und vermischt das Phosphat nicht nur mit Koks, sondern auch mit Sand, so daß die Kieselsäure zur Wirkung kommt. Dies macht die Herstellung löslicher Phosphate unnötig.

Bei der hohen Temperatur, welche sich in den elektrischen Öfen herstellen läßt, wirkt die Kieselsäure auch auf die gewöhnlichen Phosphate. Man kann also aus diesen mit Hilfe von Quarz und Kokspulver Phosphor machen:

$$\underset{\text{Calciumphosphat}}{2\,Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Kieselsäure}}{6\,SiO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{10\,C} = \underset{\text{Calciumsilikat}}{6\,CaSiO_3} + \underset{\text{Phosphor}}{4\,P} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{10\,CO}$$

Schon durch mäßige Ströme wird erzielt, daß man Phosphor am Leuchten im Rohr erkennt. Durch stärkere Ströme und passende Einrichtung bringt man den Phosphor zum Destillieren.

Der weitere Vorzug dieser Art des Arbeitens ergibt sich aus den Gleichungen. Durch Kieselsäure bei hoher Temperatur wird alles Phosphat zerlegt, während sonst aus 3 Molekülen Metaphosphat immer wieder ein Molekül Phosphat entsteht, also ein Dritteil des Phosphors gebunden bleibt.

Hier ist also der erste Fall, in welchem der elektrische Ofen Vorzug hat; es werden sich bald mehr solche Fälle ergeben.

Der Schmelzofen hat oben einen Einschüttetrichter mit Zuführungsvorrichtung, welche das Austreten von Gasen verhindert. In den Schmelzraum ragen die Elektroden, d. h. Kohlenzylinder, die in Metallhülsen befestigt sind, mehrere nebeneinander, die mit der Dynamomaschine verbunden sind.

Die Schlacke wird ganz unten abgelassen. Die entweichenden

Gase und Dämpfe dagegen ziehen durch die runde Öffnung im oberen Teil des Schachtes ab. Die Einrichtung des Ofens zeigt Figur 69.

Man erhitzt bis zur Destillation und leitet Gase und Dämpfe, wie bei den anderen Öfen, also aus der ersten, mit starker Kühlung und Wasser versehenen Vorlage durch eiserne Rohre in eine zweite; man hat schließlich eine unbedeutende, allerdings fortwährende Flamme von brennendem Phosphorwasserstoff.

Die Reinigung des in den Vorlagen angesammelten Phosphors geschieht durch Umschmelzen unter Wasser und Absitzenlassen.

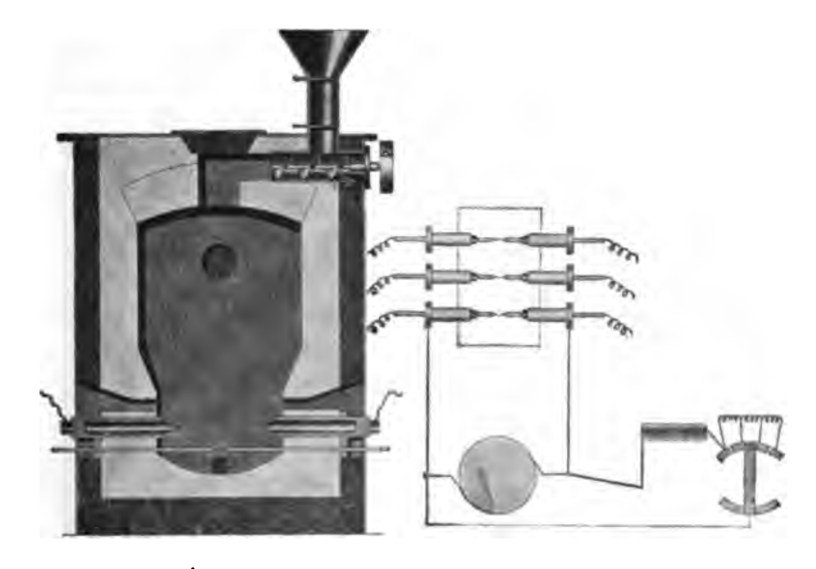


Fig. 69. Elektrischer Phosphorofen.

Bei dieser ganzen Arbeit, sowie bei der Umwandlung des weißen in roten Phosphor sind Nekrosefälle selten. Dies kommt wesentlich bei der Zündwarenfabrikation in Betracht.

Roter Phosphor. Erhitzt man den gewöhnlichen Phosphor in einem Gefäße, welches wenig Luft enthält und wenig Luft zutreten läßt, so wird der Sauerstoff der Luft alsbald gebunden, und bleibt eine Atmosphäre von Stickstoff; in welcher man die Hauptmasse des Phosphors ohne Gefahr auf 240—250° bringen kann.

Die Apparate sind verschieden. Das Prinzip tritt in dem gezeichneten (Figur 70) hervor: ein Gefäß aus feuerfester Masse, z. B. aus Porzellan, steht in einem Doppelbade und ist mit der Luft nur durch ein dünnes Rohr verbunden. Das Ende des letzteren kann man

durch Quecksilber absperren; gewöhnlich aber läßt man es offen. Natürlich ist dafür zu sorgen, daß sich das enge Rohr nicht verstopft; dazu dient eine kleine Lampe. Das Doppelbad besteht erstens aus Sand, zweitens aus einer Legierung gleicher Teile Zinn und Antimon, die zwischen beiden Metallkesseln angebracht ist.

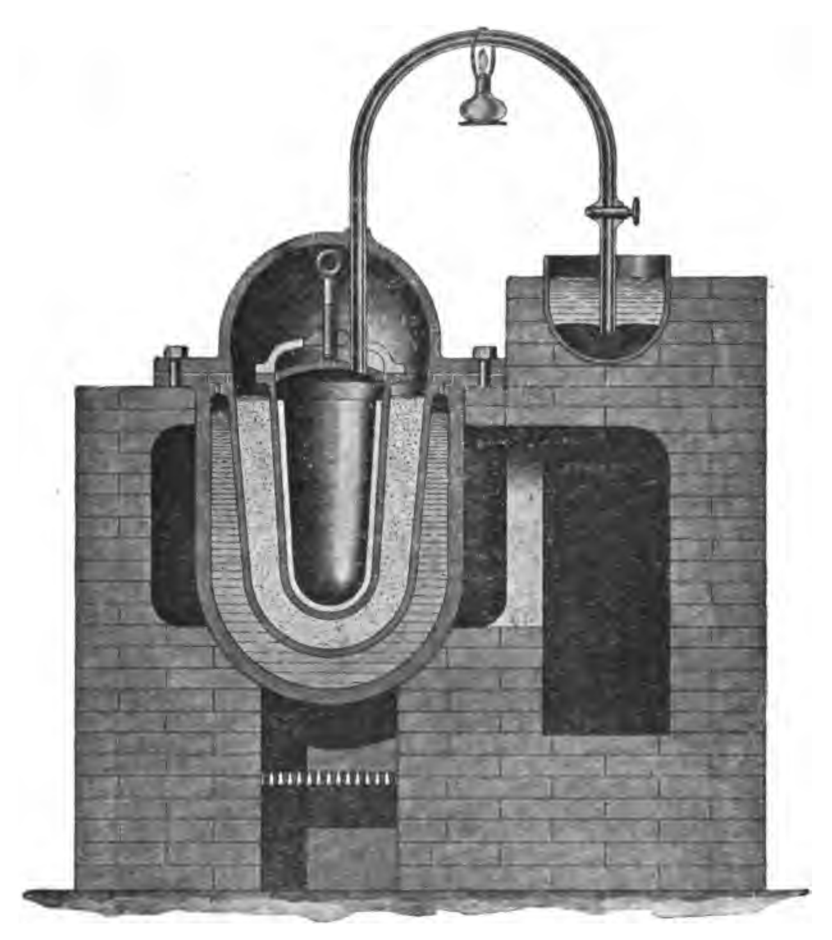


Fig. 70. Darstellung des roten Phosphors.

So entsteht roter Phosphor. Wenn dem Phosphor etwas Jod zugesetzt wird, erfolgt die Umwandlung bei niedrigerer Temperatur als sonst.

Gewöhnlich enthält der rote Phosphor noch weißen beigemengt. Er wird daher unter Wasser pulverisiert, um dann durch einen heißen

Luftstrom unter Wasser behandelt zu werden, so daß der weiße Phosphor oxydiert wird. Die entstandene Phosphorsäure löst sich in dem überstehenden Wasser auf.

Anwendungen der Phosphorverbindungen und des Phosphors selbst. Phosphate sind neben den Kalisalzen die wichtigsten Mineraldünger. Allein die deutsche Landwirtschaft braucht diese beiden jährlich für etwa 100 Millionen Mark. Wie erwähnt, sind die dafür in Betracht kommenden Phosphate aufgeschlossene Phosphorite, Knochenmehl und Eisenschlacke. Ebenso hat das Element Phosphor in beiden Formen eine allgemeine, näher zu besprechende Verwendung für Feuerzeuge.

Daneben ist zu nennen:

1. Die Herstellung von Phosphormetallen und phosphorhaltigen Legierungen; z. B. stellt man Phosphorzinn her und damit Phosphorbronze. Dabei spielt der Phosphor eine reinigende Wirkung, indem er Oxyde zerlegt, und bleibt in geringer Menge erhalten; neben Kupfer und Zinn hat man 0,2—0,33 % Phosphor. Infolge der Freiheit von Oxyden ist die Bronze sehr fest und dient für besonders stark beanspruchte Maschinenteile.
2. Die Anwendung der sogenannten »Amorces«, d. h. Zündblättchen aus amorphem Phosphor und Kaliumchlorat für Sicherheitslampen und Salonpistolen, die nur Knall geben ohne Wirkung.

   Was die Sicherheitslampen betrifft, so geht man auf Zündstreifen, die mit weißem Phosphor hergestellt sind, über, weil deren Wirkung regelmäßiger ist. Immer handelt es sich darum, die Lampe anzuzünden ohne sie zu öffnen, damit keine schlagenden Wetter in den Bergwerken hervorgerufen werden.
3. Die Herstellung von Phosphorchloriden für Reaktionen, die namentlich in der Farbstoffindustrie Anwendung finden.
4. Die Benutzung des roten Phosphors zur Nebenfüllung von Granaten, damit der weiße Phosphorsäurerauch zeigt, wo sie eingeschlagen sind.

Danach bleibt näher zu kennzeichnen: die Art der Benutzung von Phosphor für die allgemein gebräuchlichen und bekannten.

Zündwaren.

Die Herstellung von Feuerzeug ist in sehr verschiedener Weise erfolgt, bevor man den Phosphor kannte und in diesen Betrieb einführte. Aber auch mit Benutzung von Phosphor ist die Sache eben

wieder in ein neues Stadium eingetreten. Sie kann sich noch weiter verändern und den Phosphor entbehrlich machen. Es lohnt sich daher, die geschichtliche Entwicklung des Ganzen zusammenzustellen.

Zuerst ist das Feuer durch Zufall entstanden. Die älteste Erklärung ist die von Lucretius; sie fängt an mit den Worten: »Fulmen detulit in terram mortalibus ignem.« Der Blitz brachte den Sterblichen das Feuer auf die Erde nieder, d. h. durch den Blitz wurden leicht entzündliche Gegenstände, Holz, Erdöl oder Erdgas entzündet. Das Feuer kam also buchstäblich vom Himmel. Insofern stimmt diese Erklärung des Naturphilosophen Lucretius mit der noch älteren Sage vom Prometheus überein. Auch der nächste Schritt ergibt sich in gleicher Weise.

Das Feuer wurde durch einzelne Menschen, die so kühn waren, diese Sache anzufassen und nutzbar zu machen, den übrigen gebracht. Die auffallende, berühmte und bestrafte Kühnheit bestand nicht sowohl darin, den brennenden Gegenstand fortzutragen, wie es in der bildlichen Darstellung als das Wesentliche erscheint, sondern darin, dem Vorurteile der Menschen entgegenzutreten. Die anderen glaubten, der brennende Gegenstand sei vom Himmel gekommen; sie sahen überhaupt in der Erscheinung des Feuers etwas Heiliges oder den Ausdruck des Zornes der Götter.

Das Wort Prometheus bedeutet: der Vorherbedenkende oder Vorbedachte. Durch einen vorherbedenkenden Menschen also wurde die bis dahin heilige Erscheinung profan gemacht und zu gewöhnlichen Dingen benutzt. Deshalb befahl, nach der Sage, Zeus dem Hephästos, den Prometheus an den Kaukasus anzuschmieden, was in der Tat wohl von den Priestern geschehen ist, weil diese das Feuer für sich allein behalten wollten.

Also nach der ersten Erklärung ist das Feuer an sich etwas Himmliches; nur durch einen Zufall kommt es auf die Erde und verbotenerweise wird es dort festgehalten. Lucretius gibt in seinem Werke »De rerum natura« noch eine zweite Erklärung, wie Feuer entstehen kann, und diese führt auf das älteste Verfahren, Feuer zu machen. Er schildert, daß Feuer entstehen kann, wenn ein astreicher Baum niederbricht und seine Äste an denen eines Nachbarbaumes durch die Gewalt des Sturmes heftig gerieben werden.

Demgemäß besteht das älteste Verfahren, Feuer zu machen, im Reiben von Holz, und man kann sagen, daß die Entwicklung der Sache immer wieder auf die Entzündung von Holz zurückführt, obwohl es an Versuchen, Feuerzeuge ganz anderer Art zu der herrschenden zu machen, nicht fehlt.



Die Mittel, Holz zum Brennen zu bringen, haben sich durch die Entwicklung, welche zu dem heutigen Zündholz führt, sehr verfeinert. Aber noch jetzt ist die Beschaffung geeigneten Holzes ebenso wesentlich, wie zu Anfang.

Im ganzen erkennt man folgende Verfahren, Feuer zu machen.

I. Das bei verschiedenen Völkern des Altertums nach unzweifelhaften Anzeichen gebräuchliche und von den Griechen ausführlich beschriebene »πυρεῖον« (Feuerzeug) bestand aus einem τρύπανον, d. h. aus einem zugespitzten Stück harten Holzes, welches mit Hilfe eines Riemens, den zwei Männer faßten, in einer Höhlung, welche leich entzündliches lockeres Holz enthielt, so stark gedreht wurde, daß Entt zündung eintrat.

Entsprechende Verfahren findet man noch jetzt bei Naturvölkern; z. B. läßt sich Bambusrohr in der Kerbe eines anderen Stückes so stark reiben, daß durch die Erhitzung bald Rauch entsteht. Wenn in dem zweiten Rohr trockene, leicht entzündliche, lockere Stoffe sind und man reibt, bis man durchkommt, so wird Endzündung hervorgerufen.

Freilich gehört die Ausdauer von Naturvölkern dazu, und man verdirbt oft den Apparat, wenn bis zur Flamme gearbeitet wird. Aber an der Brauchbarkeit des Verfahrens ist nicht zu zweifeln. Es ist durch Jahrhunderte, ja durch Jahrtausende das herrschende gewesen.

II. Erst im Mittelalter und zwar seit dem vierzehnten Jahrhundert kommt ein wesentlich anderes Verfahren zur Geltung, nämlich das Funkenschlagen mit Feuerstein und Stahl, sowie Aufnahme des Funkens durch leichtentzündlichen Feuerschwamm. Das Funkenschlagen gelingt mit verhältnismäßig kleinem Apparat. Der Apparat war auch an Schießgewehren anzubringen, er führte zur leichten und wiederholten Entzündung von Pulver. Jahrhunderte hindurch hat er eine sehr große Rolle gespielt.

III. Das neunzehnte Jahrhundert hat für den Zweck des Feuermachens das Holz wieder zu Ehren gebracht, indem es die Zündköpfe hinzufügte. Dabei sind die Mittel, Holz zu entzünden, so verfeinert worden, daß Versuche, ganz andere Stoffe, z. B. Gase, zum Feuermachen zu benutzen, nur vorübergehend von Erfolg waren.

Diese Verfeinerung der Mittel, Holz zu entzünden, beginnt 1805 mit der Herrichtung der sogenannten Tunkhölzer durch **Chancel**, einen französischen Chemiker.

Hölzchen mit einem Zündkopf, bestehend aus Kaliumchlorat und Zucker, braucht man nur in ein Gefäß, welches Asbest mit etwas Schwefelsäure enthält, zu tunken, um Feuer zu bekommen. Das Ver-

fahren ist sehr fein, wenn man es mit dem Reiben von Holz an Holz vergleicht und zugleich so der Verbesserung fähig, daß vieles daran anknüpft.

Nur als ein Versuch, ganz andere Zündstoffe für diesen Zweck einzuführen, erscheint die Herrichtung einer Wasserstofflampe. Sie beruht auf der Benutzung des fein verteilten Platins als Kontaktsubstanz, welche Professor Döbereiner in Jena zuerst einführte, und zwar für Entzündung von Wasserstoff. Sie ist die Grundlage für die beschriebene Darstellung von Schwefeltrioxyd usw. Sie ist auch insofern merkwürdig, als Döbereiner die erste Mitteilung über seine Entdeckung im Juli 1823 an Se. Exzellenz den Staatsminister von Goethe in Weimar richtete und weil Goethe sich lebhaft für die Sache interessierte.

Auf dem Gebiete der Feuerzeuge aber war es ein anderer Schritt, welcher die Entwicklung förderte und auf den jetzigen Standpunkt brachte. Dieser Schritt führte zu den

IV. Reibzündhölzern. Die ersten derartigen (Congreveschen) Zündhölzer aus dem Jahre 1832 enthielten eine Masse von einem Teil Kaliumchlorat und zwei Teilen Schwefelantimon. Der Schwefel des letzteren wird entzündet, wenn man ein solches Gemisch reibt, ebenso wie andere Gemische, die Kaliumchlorat enthalten, durch Schlag entzündet werden.

Die zweite Art der Reibzünder sind mit Kaliumchlorat und Phosphor versehene Hölzer, und zwar ist es der weiße Phosphor, welcher in diesem Zusammenhange zuerst als Zündstoff auftritt.

Das Jahr dieser von Kammerer gemachten Erfindung ist dasselbe, 1832. Die Weißphosphorhölzer gewannen gleich die Oberhand, weil sie sehr leicht zu entzünden sind.

Das liegt in der Natur der Sache; während der Schwefel sich erst bei 260° entzündet, braucht der Phosphor nur 60°. Es ist also leicht, mit Phosphor Zündmassen hersustellen — unter Anwendung von Kaliumchlorat oder anderen Oxydationsmitteln — die schon bei 45° Feuer geben. Damit hängt es zusammen, daß diese Reibzündhölzer so ziemlich an jeder Reibfläche zu entzünden sind; nicht bloß an der rauhen Fläche von Sandpapier, sondern auch an dem Rockärmel, an der Wand usw.

Sie haben von allen bisher bekannten Zündhölzern den niedrigsten Entzündungsgrad und sind deshalb für die große Masse der Menschen das bequemste Feuerzeug. Man braucht eben nur die Hölzchen selbst in der Tasche zu haben, um an beliebiger Reibfläche Feuer zu machen. Die schädlichen Eigenschaften des weißen Phosphors kommen aber bei der Herstellung in Betracht.

Deshalb gewannen daneben die im Jahre 1848 von Böttger in

Frankfurt a. M. erfundenen »**Sicherheitszündhölzer**« Bedeutung. Diese tragen als Zündköpfe eine an und für sich nur schwierig zur Entzündung zu bringende Masse. Sie sind allerdings an glatten Flächen (Papier und Glas) mit einiger Mühe zu entzünden, an rauhen Flächen aber kaum, so daß sie den Namen der Sicherheitszündhölzer mit Rücksicht auf die größere Sicherheit im Verkehr verdienen.

Leicht werden sie an besonders hergerichteten Reibflächen entzündet, namentlich an den mit rotem Phosphor hergestellten und allgemein benutzten. In diesen, meistens mit dem Namen »schwedische« in den Verkehr gebrachten und sehr verbreiteten Zündhölzern spielt der Phosphor eine untergeordnete Rolle. Sie bezeichnen insofern keinen Fortschritt, als man zur Herstellung von Feuer mit diesen wieder zweierlei gebraucht: den Zündkopf und eine geeignete Reibfläche, wie zuerst Zündkopf und Schwefelsäure.

Die weitere Entwicklung muß also darauf hinführen, Zündköpfe ohne weißen Phosphor, welche an jeder Reibfläche Feuer geben, herzustellen. Auch dies ist bereits geschehen. Also ergeben sich mehrere Abschnitte bei der Schilderung der heute stattfindenden

Darstellung der gebräuchlichen Zündhölzer.

Dieser Betrieb hat erstens sehr großen Umfang und zweitens viele Feinheiten. Denn es handelt sich um ein ganz kleines Objekt, welches in Milliarden von Exemplaren herzustellen ist und zwar durch Zusammenfügung sehr verschiedener Rohstoffe.

In erster Linie kommt immer das Holz in Betracht und zwar geeignetes Holz in passender Zubereitung. Denn wenn auch mit denselben Zündköpfen versehene Wachs- u. dergl. Kerzen in Verkehr kommen, so dreht sich die Hauptfrage immer um das »Holz«.

Daraus erklärt sich z. B. die große Bedeutung der schwedischen Fabrikation, von der gleich zu bemerken ist, daß sie hinsichtlich der Stoffe für die Zündmasse völlig vom Auslande abhängig ist, namentlich von Deutschland, und daß sie mit der Erfindung der Sicherheitszündhölzer nichts zu tun hat.

Diese Erfindung von Böttger ist aber in Schweden, was die Technik betrifft, sehr ausgebildet worden; daraus erklärt sich die Bezeichnung »schwedische Streichhölzer«.

Ferner ist zu betonen, daß man die Zündmasse nie unmittelbar auf das Holz bringt, sondern eine die Übertragung sichernde, leichter als Holz entzündliche Substanz dazwischen bringt. Das Holz wird geschwefelt oder paraffiniert; mit Rücksicht darauf ist die Art des Holzes nicht gleichgültig: man unterscheidet harzreiches und harzarmes·

Harzreiche Holzarten sind Tannen, Fichten, Kiefern, kurz Nadelholz; dieses wird in folgender Weise zubereitet. Das von Rinde und Splint befreite, passend hergerichtete Stück wird mit einer Art von Hobel zerschnitten, und zwar besteht diese eigens hergerichtete Schneidevorrichtung, wie Fig. 71 erkennen läßt, aus einer Anzahl nebeneinander befestigter, schwach trichterförmiger Eisen mit sehr scharfen Rändern, welche, gegen die Hirnseite des Holzes gerichtet und fortgeführt, lauter runde, lange Stäbchen — sogenannten Holzdraht — ausstößt.

Die langen »Drähte« werden wieder durch besondere Maschinen in kurze Hölzchen zerschnitten.

Da diese nun harzreich und an der Oberfläche etwas gepreßt sind, so nehmen sie kein Paraffin auf. Taucht man sie in geschmolzenes Paraffin, so blättert dieses beim Erkalten wieder ab. Der Schwefel dagegen bildet eine harte Kruste und bleibt haften. Gehobelter Holzdraht eignet sich also zum »Schwefeln«.

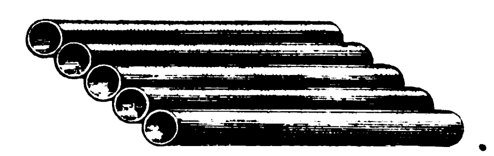


Fig. 71. Schneidwerkzeug zur Zündholzfabrikation.

Harzarmes Holz ist, bei uns wenigstens, seltener. Namentlich Espenholz (populus tremula) und daneben Erlenholz kommt für diesen Betrieb in Gebrauch und wird anders zubereitet.

Mit sogenannten Schälmaschinen wird der vorher geglättete Stamm ungefähr so abgeschält, wie er gewachsen ist, entsprechend den Jahresringen. Das weiche Holz gibt lange, genügend zusammenhaltende, zuerst gebogene, aber sich gleich platt legende Blätter, die durch Schneidevorrichtungen von mancherlei Art in vierkantige Stücke zerlegt werden. Diese sind in keiner Weise gepreßt und enthalten wenig Harz; sie nehmen daher das Paraffin genügend auf.

So erklären sich zunächst diese Unterschiede. Paraffinierte Hölzchen sind vorzuziehen, weil das Abbrennen des Schwefels immer eine gewisse Belästigung hervorruft. Nicht jede Holzart eignet sich ohne weiteres zum Paraffinieren. Auch harzreiches Holz ist zu paraffinieren, wenn man es vorher durch Dämpfen von Harz befreit. Aber dies ist eben eine besondere Arbeit, die nicht leicht auszuführen ist, wenn das Holz nicht brüchig werden soll.

Das leichte Zusammenpressen, während Harz im Holz ist, hat ja seinen guten Sinn. Die dünnen Stäbe erhalten dadurch die nötige Festigkeit, welche andere Holzarten von selbst haben.

Im übrigen kann man jede Zündmasse, sowohl phosphorhaltige

wie phosphorfreie, auf die geschwefelten und die paraffinierten Hölzer in geeigneter Weise auftragen, z. B. Sicherheitsmasse auf Schwefel und Phosphormasse auf Paraffin. Die Hauptunterschiede liegen in der Zusammensetzung dieser Masse; dadurch werden die weiteren Fortschritte bedingt.

Bereitung der Zündmasse A. mittels weißen Phosphors.

Die Entzündlichkeit des weißen Phosphors wird benutzt, indem er der Zündmasse zugegeben und darin gleichmäßig verteilt wird.

Doch geht man durchaus nicht darauf aus, daß sich der Phosphor durch den Sauerstoff der Luft entzünden soll. Vielmehr schließt man ihn von der Luft durch Klebstoffe und Lacküberzüge ab, während die Entzündung durch Oxydationsmittel in der Zündmasse bewirkt wird. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln sieht man also, wenn die Masse der Zündköpfchen angerieben und dadurch der Phosphor bloßgelegt wird. Bei richtig gemachten und unverletzten Hölzchen bemerkt man es nicht. Demnach hat die Zündmasse außer Phosphor immer noch zwei wesentliche Bestandteile, solche, die den Phosphor zur Entzünduug bringen und solche, die ihn vor der Luft schützen.

Stoffe, welche leicht Sauerstoff abgeben und dadurch die Entzündung des Phosphors hervorrufen, sind z. B. Manganhyperoxyd (Braunstein), Kaliumchlorat, Kalisalpeter. Jedoch ist Braunstein, seiner unbestimmten Zusammensetzung entsprechend, wenig wirksam. Von allen Mischungen ist Phosphor und Kaliumchlorat die am leichtesten zu entzündende. Wenn die Mischung nur weißen Phosphor, Kaliumchlorat und den erforderlichen Klebestoff enthält, entzündet sie sich sogar zu leicht. Solche Reibzündhölzer geraten in Brand, wenn die Strahlen der Sonne in zufällig dauernder Weise darauf wirken, wenn man darauf tritt usw. Sie haben schon manchen Brand veranlaßt.

Deshalb sind die verschiedensten Oxydationsmittel vorgeschlagen und im Gebrauch, besonders das Gemenge von Bleihyperoxyd und Bleinitrat, welches entsteht, wenn man Mennige mit Salpetersäure behandelt. Es entsteht ein Gemisch, welches in dem salbenartigen Zustande gleich zu verwenden ist, und etwa 24 % Sauerstoff nicht nur enthält, sondern auch leicht abgibt.

Letzteres gilt eben nicht von jeder Sauerstoffverbindung unter den Bedingungen der gewöhnlichen Reibung und deshalb ist die Auswahl der Oxydationsmittel nicht so groß, wie es scheint.

Die zweite an das Oxydationsmittel zu stellende Forderung ist damit bezeichnet, daß es trocken bleiben muß. Zerfließliche Substanzen

sind natürlich nicht geeignet; aber auch andere Einwirkung der Atmosphärilien macht das Oxydationsmittel unbrauchbar.

Natriumhyperoxyd ruft z. B. auch schon beim Reiben die Entzündung von Schwefel hervor; trotzdem ist es in diesem Zusammenhange nicht zu brauchen, weil es durch Feuchtigkeit und Kohlensäure gänzlich verändert wird.

Ebenso ist die Beschaffenheit der zu verwendenden Klebmittel nicht gleichgültig.

Man kann animalischen Leim oder vegetabilische Klebstoffe (Pflanzengummi, Dextrin usw.) anwenden. Der Unterschied, daß ersterer nur im warmen Zustande flüßig ist und warm zu verarbeitende Masse liefert, ist von großem Einfluß auf die Entwicklung der Zündwarenindustrie. Er hat zu einem Verbot von einschneidender Wirkung geführt.

Wir sehen dabei zum ersten Male die Bedeutung der Gewerbehygiene. Ähnliches werden wir bei Benutzung des Quecksilbers usw. finden.

So bietet sich Gelegenheit, diese für die ganze chemische Industrie wesentliche Seite der Sache zu beleuchten.

Die Herstellung der Zündmasse, welche weißen Phosphor enthält, geschieht immer in der Wärme. Man muß Phosphor, Oxydationsmittel und Klebstoff innig vermengen und dies kann nur geschehen, wenn der Phosphor geschmolzen ist. Die bei diesem, dem ersten Prozeß, unvermeidlich entweichenden Dämpfe sind mit den Abzugsvorrichtungen, die für alle schädlichen Dämpfe benutzt werden, vollkommen zu entfernen, weil man die Apparate während der Arbeit sich selbst überlassen kann.

Anders steht es mit der nun folgenden Übertragung der Zündmasse auf die geschwefelten oder paraffinierten Hölzchen. Sie erfolgt durch Eintauchen in die warme Zündmasse, welche in dünner Schicht ausgebreitet ist und viel Dämpfe abgibt. Damit dies gleichmäßig vor sich gehe, ordnet man die Hölzchen in Rahmen an, wie die Buchdruckerlettern.

Dazu dienen linealartige Brettchen von 0,3 m Länge und 10 cm Breite, deren obere Seite mit fünfzig Rinnen versehen ist. Nachdem je fünfzig Hölzchen in diese Rinnen gelegt sind, spannt man zehn solcher Brettchen in einen Rahmen, stößt die zu weit hervorgetretenen Hölzchen zurück und hat dann fünfhundert zusammen, die etwa 1 cm hervorragen, wie die nachstehende Fig. 72 erkennen läßt.

Auch durch Maschinenarbeit wird solches Einlegen besorgt, so daß in einer Stunde 50—60000 Stück eingelegt werden.

Wenn nun solche Rahmen mit Hölzchen einer nach dem andern sorgfältig in die warme Schicht der Zündmasse eingetaucht werden, indem sich die Arbeiter fortwährend darüber hinbeugen, ist die Einwirkung der Phosphordämpfe sicher zu erwarten. Man hat daher versucht, auch hierbei Abzugsvorrichtungen anzubringen, aber gefunden,

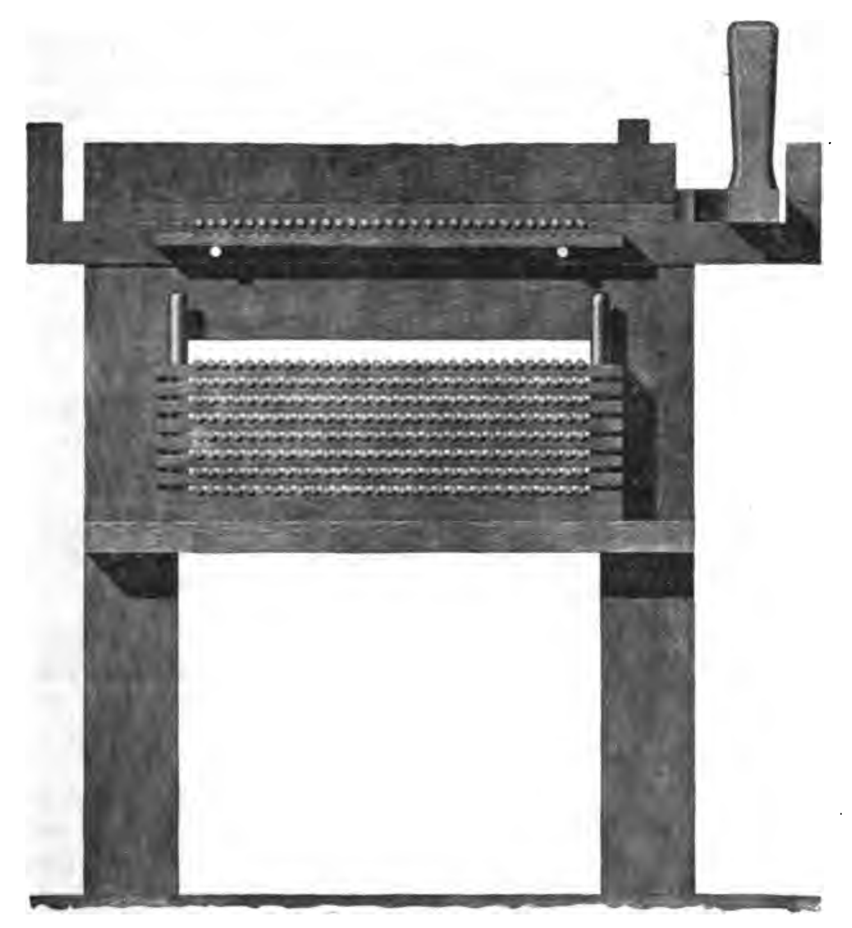


Fig. 72. Rahmen für Zündhölzer.

daß sie für solche Arbeit nicht passen. Ein Beispiel solcher mechanischen Tunkvorrichtung mit Abzug ist folgendes. Man läßt die Masse durch Walzen aufnehmen, welche sie auf die in Rahmen eingespannten Hölzer übertragen, wenn diese in einem überdachten Raum den Walzen zugeführt werden. Der ganze Raum, in dem sich auch eine Führungswalze für die Rahmen befindet, ist mit einem Exhaustor verbunden,

so daß wohl die Luft des Zimmers in diesen Raum eintreten kann sobald man öffnet, aber nicht umgekehrt.

Dabei liegt eine Dampfheizkammer, wie die Fig. 73 erkennen läßt, unter dem Massebehälter, aus welchem die Walze bei jedesmaliger Umdrehung Zündmasse aufnimmt.

Die Einrichtung ist für einen Betrieb, der vielfach von kleinen, Leut en besorgt wird, zu verwickelt. Sie wirkt meistens nur scheinbar und das ist besonders schlimm im Erfolg, wenn man sich darauf verläßt.

Andererseits läßt sich die Zündmasse mit Klebmitteln, wie Gummi und Dextrin, die kalt anzuwenden sind, herstellen, indem man nur

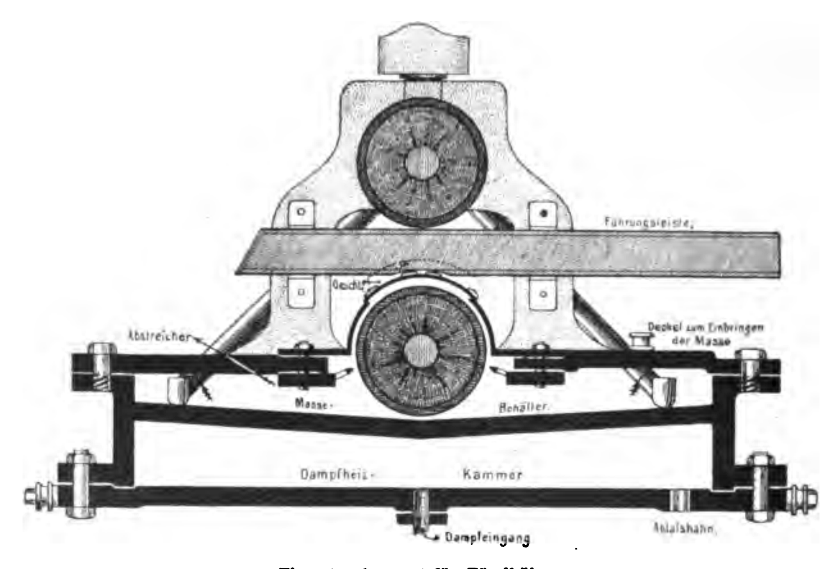


Fig. 73. Apparat für Zündhölzer.

wenig Leim zusetzt. Dann kann man das Massieren bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen, muß aber natürlich besonders trocknen, weil Gummi und Dextrin mit Wasser zur Anwendung kommen. Beim Trocknen spielen wieder die Phosphordämpfe ihre Rolle. Kurz der Umstand, daß man es mit einer schädlichen Substanz zu tun hat, die bei der Arbeit fein zu verteilen ist und leicht verdampft, kommt in der einen oder anderen Weise zur Geltung.

Deshalb haben wir uns entschlossen, in Deutschland die Herstellung, die Einfuhr und den Verkauf der mit weißem Phosphor versehenen Zündhölzer zu verbieten.

Dadurch sind sie allerdings noch nicht aus der Welt geschafft; denn andere Staaten sind weniger rücksichtsvoll gegen die Arbeiter und

lassen die Sache vorläufig noch bestehen. Man findet Weißphosphorhölzer in England, Frankreich, Italien usw. Auch Belgien fabriziert solche Hölzer[1]), während sie in der Schweiz ebenso wie in Deutschland verboten sind.

Durch diese Verbote ist der Antrieb zu einer weiteren Entwicklung der ganzen Sache gegeben.

Denn bis auf weiteres scheint man bei uns angewiesen zu sein auf die

B. Sicherheitszündhölzer,

und es ergibt sich weiter, daß diese nicht allen Anforderungen genügen.

Zunächst ist anzugeben, wodurch sich diese Hölzer von den mit weißem Phosphor hergestellten unterscheiden.

Die Zündmasse dieser sehr verbreiteten Sicherheitszündhölzer enthält immer Kaliumchlorat und außerdem noch andere Oxydationsmittel, z. B.:

drei Oxydationsmittel	Kaliumchlorat	32	Teile,
	Kaliumbichromat	12	«
	Mennige	32	«
und ferner:	Schwefelantimon	24	«

Im wesentlichen hat man also dabei auf die erste Art der Reibzündhölzer, deren Zündmasse aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon bestand, zurückgegriffen.

Wie gezeigt, fangen auch die Sicherheitszündhölzer beim Reiben Feuer, aber schwierig. Die Zündmasse enthält keinen Phosphor. Der letztere spielt nur eine Nebenrolle auf der Reibfläche. Die wesentliche Neuerung liegt in der Herstellung dieser Reibfläche, an welcher sich die Masse besonders leicht entzündet.

Die Masse der Reibfläche besteht gewöhnlich aus:

amorphem Phosphor	30	Teile,
Schwefelantimon	50	«
Braunstein	13	«
Farb- und Klebstoffen	7	«

Die Reibfläche setzt sich hiernach vorwiegend aus entzündlichen Stoffen zusammen, wie die Zündmasse vorwiegend aus Oxydationsmitteln. Die Voraussetzung für die gleichmäßige Zündung ist also:

1. daß beide Massen sehr gut vermischt und verteilt sind; denn die Berührungsstelle ist eine kleine und dort müssen jedesmal die Bedingungen erfüllt sein;

---

[1]) Vgl. Großmann, Chemische Industrie, 1910, 419.

2. daß die Reibfläche im ganzen nicht zu empfindlich ist; sonst würde sie bei erstmaliger Benutzung selbst abbrennen.

Deshalb hat man die Herstellung der beiden Massen unter Benutzung von Pulverisier- und von Mischtrommeln aufs feinste ausgebildet, überhaupt manche Verbesserung dabei eingeführt.

Die »Sicherheit« liegt darin, daß diese Hölzchen nicht an jeder Reibfäche, namentlich nicht an rauhen Flächen sich entzünden. Damit ist wieder verbunden, daß sie weniger bequem als die erstgenannten sind; man braucht eben zweierlei, um Feuer zu machen: Zündholz und Reibfläche.

Also bleibt ein weiterer Schritt zu tun, nämlich die Zündmasse herzustellen, welche allen Anforderungen genügt, insofern sie weder im Betriebe Übelstände hervorruft, wie der weiße Phosphor, noch bei der Benutzung Schwierigkeit macht, sondern an jeder Reibfläche und leicht zündet.

Eine solche Masse hat schon eine gewisse Bedeutung erlangt. Sie besteht aus Sulfophosphit, also Schwefel und Phosphor enthaltender Verbindung, Zinkoxyd und Kaliumchlorat.

Im ganzen ist es somit das Kaliumchlorat, welches sich wie ein roter Faden in der neueren Entwicklung bemerklich macht, während der Phosphor nur noch Nebenrollen spielt. Die ganze Sache ist aber noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Es handelt sich hier um eine lohnende Aufgabe; denn die Industrie der Zündwaren ist groß. Im Jahre 1832, als der Betrieb sich entwickelte, galt eine Fabrik, die jährlich 30 Millionen Zündhölzer machte, für groß, und 1000 Stück kosteten 12—15 Mark.

Jetzt ist der Preis des einzelnen Stückes so gering geworden, daß es im einzelnen keinen Wert mehr besitzt; aber die Mengen, die in dem Betriebe umgehen, lassen die Bedeutung hervortreten. Wir machen in Deutschland jährlich etwa 90 000 Millionen, das sind 90 Milliarden Zündhölzer; daran beteiligen sich über hundert größere Fabriken und unzählige kleinere Betriebe in den holzreichen Bergen.

Viele Zündwaren werden in fremde Länder ausgeführt, und wer eine allen Anforderungen entsprechende Zündmasse findet, wird nicht nur selbst belohnt, sondern leistet der Welt einen großen Dienst. Denn dadurch wird der weiße Phosphor endgültig aus diesem Betriebe entfernt, während jetzt noch die beiden Arten von Zündwaren nebeneinander hergehen, die bezeichnet wurden als Weißphosphor- und Sicherheitszündhölzer.

Aluminium.

Zu den dreiwertigen Elementen, die als solche und als Verbindungen eine große Rolle in der Technik spielen, gehört außer Stickstoff und Phosphor das Aluminium. Das Metall wurde 1828 von Fr. Wöhler in Göttingen aus Chloraluminium mit Hilfe von Natrium hergestellt.

Er erhielt zuerst nur ein graues Pulver und teilte weiter im Jahre 1845 mit, daß er kleine Kugeln erhalten habe, aber doch nur fünf im ganzen, die zusammen 66 mg wogen, so daß die Bestimmung des spezifischen Gewichts nur annähernd erfolgen konnte.

Die Entwickelung durch den technischen Betrieb wird dadurch veranschaulicht, daß jetzt eine Jahresproduktion von mehr als 20 Millionen Kilogramm Aluminium stattfindet.

Nicht minder auffallend ist die mit dieser Entwicklung verbundene Anderung des Preises.

Die erste Fabrikation fand 1855 in Frankreich statt, und zwar unter besonderer Begünstigung des Kaisers Napoleon III., welcher glaubte, daß dieses auffallend leichte Metall sich besonders für Helme, Kürasse und überhaupt für militärische Zwecke eignen würde. Damals wurde der Preis für 1 kg Aluminium auf 2600 Franken festgesetzt.

Statt der Soldatenhelme, die sich zu leicht verbiegen, macht man jetzt Hauben für Schleuderapparate u. dgl. aus Aluminium. Der Preis für 1 kg ist selten mehr als 2 Mark.

Diese selbst auf dem Gebiete der chemischen Technik seltene Entwicklung ist dadurch möglich geworden, daß Aluminium auf elektrolytischem Wege aus dem Oxyd abgeschieden werden konnte, und weiter dadurch, daß die elektrolytische Kraft durch die Bewegung des Flußwassers gewonnen wird, so z. B. durch Benutzung des Rheinfalls bei Neuhausen in der Schweiz.

Der Rohstoff ist Oxyd und der gleich näher zu bezeichnende Kryolith. Bei der Benutzung kommt in Betracht, daß seine Eigenschaften meistens etwas verhüllt sind, weil sich auf dem Metall an der Luft sofort ein feines Oxydhäutchen bildet mit dem Erfolge, Passivität hervorzurufen. Wird dieses Häutchen zerrissen, z. B. durch Anätzen des Aluminiums mit Quecksilberchloridlösung, so zersetzt das Metall Wasser, wie Alkalimetalle es tun, natürlich nicht so lebhaft.

Ebenso wirkt geschmolzenes Aluminium energisch auf die meisten Oxyde ein und reduziert z. B. Eisen. Ein Gemisch von feinkörnigem Aluminium und Eisenoxyd kann durch einen brennenden Magnesium-

draht oder durch eine aus Bariumsuperoxyd und Magnesiumpulver bestehende Zündkirsche in Reaktion gebracht werden. Die Temperatur steigt auf hellste Weißglut (etwa 3000°), das entstehende Eisen schmilzt zu einem Regulus zusammen, der an der Luft leicht unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt, und das Aluminiumoxyd schmilzt zu einer Schlacke, die beim Abkühlen zu Kristallen von Korund erstarrt.

Darauf beruht das Goldschmidtsche Schweißverfahren, das heißt die Möglichkeit, zwei Stücke Eisen durch Umgeben mit dem zu erhitzenden, Aluminium und Eisenoxyd enthaltenden Pulver an den Berührungsflächen so zu erhitzen, daß sie zusammenschmelzen, also zwei eiserne Röhren zu verbinden usw.

Auf der Reduktion von Eisen aus den entstandenen Oxyden beruht auch die bis jetzt größte Verwendung des Aluminiums, auf die bei Stahl zurückzukommen ist.

Die große Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Salpetersäure hat zur Verwendung an den Nitrierzentrifugen für Zellulose geführt, wie erwähnt.

Was die Verbindungen des Aluminiums betrifft, so ist das Silikat erst nach der Kieselsäure und im Zusammenhange mit anderen Silikaten zu besprechen. Der Umstand aber, daß der gewöhnliche Ton Aluminiumsilikat ist, erklärt viele für Aluminiumverbindungen übliche Bezeichnungen. Daher kommt es, daß Aluminiumoxyd Tonerde heißt und alle Aluminiumverbindungen auch als Tonerdeverbindungen bezeichnet werden.

Wie die »Tonerde« und besonders die für Aluminiumoxydfabrikation geeignete Tonerde erhalten wird, ergibt sich aus der weiteren Darlegung. Voranzustellen aber ist unter den technisch wichtigen Aluminiumverbindungen der sogenannte Alaun.

Der weitere Sprachgebrauch benutzt das Wort »Alaun« für alle Doppelsalze, die zwei Metalle, von denen eins Aluminium oder ein isomorphes Metall ist und als Säure Schwefelsäure oder Selensäure enthalten. Im engeren Sinne sind es Sulfate des Aluminiums mit Kalium. Natrium oder Ammonium, z. B. Kalialaun: $KAl(SO_4)_2 + 12\,H_2O$. Es gibt also im ganzen viele Alaunarten. Z. B. nennt man Chromalaun ein Doppelsalz: $KCr(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ und Eisenalaun ein entsprechendes: $KFe(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, obwohl beide gar kein Aluminium enthalten, wovon doch der Name abgeleitet ist. Ferner gibt es Selensäurealaun, der in demselben Verhältnis Selensäure wie sonst Schwefelsäure enthält.

Hier aber kommen nur die dem engeren Sinne entsprechenden Doppelsalze in Betracht, und zwar zuerst Kalialaun.

Kalialaun kristallisiert in regulären Oktaedern, verliert bei 92° neun von zwölf Molekülen Kristallwasser, um beim Erkalten, wenn auch lang-

sam, doch kristallinisch zu erstarren. Erst bei starkem Erhitzen gibt er unter starkem Aufblähen das letzte Wasser ab, und es bleibt dann eine weiße, poröse, zerreibliche Masse: »Alumen ustum«, »gebrannter Alaun«. Der Kalialaun, $AlK(SO_4)_2 + 12 H_2O$ enthält nicht ganz 6% Aluminium, des Elements, worauf seine Benutzung beruht.

Daß man nichtsdestoweniger diese Form massenhaft benutzt, liegt daran, daß die leicht gebildeten Kristalle Garantie für die Reinheit bieten, und die Löslichkeitsverhältnitsse für die Abscheidung sehr günstig sind. Man hat große Unterschiede der Löslichkeit in warmem und in kaltem Wasser, wie folgende Zahlen zeigen:

100 Teile Wasser lösen bei 10° — 9,5 Teile Kalialaun,
« « « « « 40° — 31,2 « «
« « « « » 100° — 360,0 « «

Die Lösung schmeckt zwar süßlich, hat aber saure Reaktion. Daher zerstört konzentrierte Alaunlösung empfindliche Farbstoffe, so daß man z. B. säurefestes und nichtsäurefestes Ultramarin danach unterscheidet (siehe bei Ultramarin). Auch entwickelt Alaun, mit Chlornatrium erhitzt, Salzsäure, wie saures Sulfat.

Auf Zusatz von Alkalien erfolgt die Ausscheidung von Tonerdehydrat, $Al(OH)_3$, in Form einer Gallerte. Dabei hat das Ammoniak als Ausscheidungsmittel den Vorzug, weil feste Alkalien im Überschuß die Tonerde wieder lösen, indem Aluminate, z. B. $Al(OK)_3$ oder $O{=}Al{\cdot}OK$, entstehen, Verbindungen, auf die bald zurückzukommen ist; außerdem weil die durch Ammoniak gebildete und im Überschuß nicht wieder gelöste Tonerdegallerte am besten reagiert. Die Reaktion besteht darin, daß Farbstoffe aus einer Lösung angezogen und andere gelöste Stoffe gebunden werden.

Man erkennt dies sofort auf Filtrierpapier an dem Niederschlag mit farblosem Rand. Allmählich wird die Ausscheidung des Farbstoffes eine vollständige. So entstehen »Farblacke«, so kommt Klärung trüben Wassers zustande — kurz so erklären sich viele Verwendungen, welche mit der besonderen Form des Niederschlags zusammenhängen.

Natronalaun, dessen analoge Formel $AlNa(SO_4)_2 + 12 H_2O$ ist, würde allgemein angewendet werden, wenn er die gleichen Eigenschaften hätte. Da aber die Löslichkeitsverhältnisse ungünstig für die Darstellung sind, nämlich 100 Teile Wasser schon bei 10° 46 Teile Natronalaun, also zu viel lösen, so bedingt auch die größere Billigkeit der Natronsalze keinen genügenden Vorzug.

Dagegen ist Ammoniakalaun, $Al (NH_4) (SO_4)_2 + 12 H_2O$, ebenfalls im Gebrauch. Die Löslichkeitsverhältnisse sind sogar noch günstiger als beim Kalialaun:

100 Teile Wasser lösen bei 10^0 : 9,1 Teile Ammoniakalaun,
« « « » « 40^0 : 27,27 « «
« « « « « 100^0 : 421,9 « «

Neben diesen, immer nach dem gleichen Schema zusammengesetzten Verbindungen gibt es andere Doppelsulfate z. B. von Kalium und Aluminium, die sich in den Löslichkeitsverhältnissen auffallend unterscheiden und bei den Darstellungsverfahren zuweilen auftreten. Auch diese werden mit dem Namen Alaun bezeichnet, und zwar ist z. B. $K_2Al_2O(SO_3)_3$, »neutraler Alaun«, eine neutral reagierende schwer lösliche Verbindung. $K_2Al_2(SO_4)_2$ ist ein unlösliches Doppelsalz, das sich zuweilen abscheidet. Beide sind durch Überwiegen der Metalle gekennzeichnet und haben kein Kristallwasser.

Vorkommen des Alauns. Kalialaun findet sich in der Natur sowohl in ausgebildeten Kristallen als in Form von Auswitterungen, die wiederkehren und die besten Fingerzeige für die Darstellung geben. Besonders in vulkanischen Gegenden sowie an Tonlagern, die Schwefel enthalten, bilden sich Alaune, gewöhnlich »Federalaune« genannt, wenn die Verwitterung von Lava oder von Feldspat angreifbare Verbindungen, die Aluminium und Kalium enthalten, entstehen ließ.

Dabei bildet sich dann Schwefelsäure in früher schon angedeuteter Weise: entweder entströmt dem Vulkan Schwefeldioxyd, das durch Wasser und Luft in Schwefelsäure übergeht, oder der Schwefelkies wird allmählich wie folgt oxydiert:

$$\underset{\text{Schwefelkies}}{FeS_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7\,O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Eisenvitrol}}{FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4}$$

Auf günstigem Boden, d. h. wenn Aluminium- und Kaliumverbindungen vorhanden sind, bildet sich dann Alaun noch jetzt.

Aus früherer Zeit ist ferner der etwas anders zusammengesetzte, sogenannte »Alaunstein« vorhanden, zum Teil kristallisiert und der Formel $KAl(SO_4)_2 + Al_2(OH)_6$ entsprechend, zum Teil mit Einmengungen von Schwefeleisen, Eisenoxyd, Manganoxyden usw., die ihm rötliche Farbe geben. Er findet sich bei Tolfa, in der Nähe von Rom, in Ungarn usw. Für die

Darstellung von Alaun sind demnach die Rohstoffe ziemlich verbreitet und reichlich vorhanden.

Wenn man aber diese Darstellung näher ansieht, so findet man, daß entweder der Rohstoff nicht richtig ausgenutzt wird oder das Produkt nicht in jeder Beziehung befriedigt, letzteres namentlich, wenn man mit Schwefelsäure aufschließt. Aus dem Alaunstein verläuft die Darstellung am einfachsten. Man hat das Gestein zu rösten, so daß der Tonerde Wasser entzogen wird. Dann zerfällt es und gibt nach-

her beim Auslaugen mit Wasser Alaun, wobei noch der Überschuß von Tonerde die günstige Wirkung hat, die anderen Metalloxyde, namentlich Eisenoxyd, das bei den meisten Verwendungen stören würde, auszufällen, was häufig den Kristallen ein mattes, rötliches Aussehen gibt.

Abgesehen von dieser günstigen Wirkung kommt der hohe Aluminiumgehalt des Rohstoffs nicht zu guter Verwertung.

Daneben gibt es viele Rohstoffe, aus denen man Lösungen, welche Aluminiumsulfat enthalten, gewinnt. Dies geschah zuerst, indem man Alūminiumsilikate von geeigneter Beschaffenheit, also Ton, der durch Verwitterung verändert ist und außerdem Schwefelkies, FeS_2, enthält, röstete, an der Luft längere Zeit liegen ließ, bis die sogenannte Reife eingetreten war, und dann auslaugte, um Aluminiumsulfat zu erhalten. Dabei bildete sich Schwefelsäure aus Kies. Dieses Sulfat ist aber natürlich sehr unrein. Jetzt behandelt man verwitterte und deshalb lösliches Aluminium enthaltende Tone und andere geeignete Rohstoffe mit fertiger Schwefelsäure und bildet durch dieses »Aufschließen« das erforderliche Aluminiumsulfat.

Durch Eindampfen auf 30—40° Bé entzieht man zwar den grünen Laugen die Hauptmenge des Eisenvitriols und einige andere Stoffe, die sich abscheiden. Reines Aluminiumsulfat ist aber kaum zu erzielen, weil dieses Salz zu löslich ist, um aus unreiner Lösung gut zu kristallisieren:

100 Teile Wasser lösen etwa 50 Teile Aluminiumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur.

Es kristallisiert $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$, aber schwierig und selten rein. Deshalb ist ein so hergestelltes Aluminiumsulfat nur zu verwenden, wenn es auf Reinheit nicht ankommt. Wo aber Freiheit von Eisensalzen, überhaupt Reinheit von Bedeutung ist, wie es bei Farbstoffen meist zutrifft, zieht man vor, Alaun zu machen, und zwar ist es sehr leicht, das Doppelsalz als Kristallmehl zu bilden durch Vermischen der Aluminiumsulfatlösung erstens mit kalter Lösung von Ammoniumsulfat, zweitens mit warmen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat.

In diesem Verhalten liegt der Grund dafür, daß man aus leicht zugänglichen Rohstoffen gut kristallisierten und ziemlich reinen Alaun leicht gewinnen kann, während sich diese Rohstoffe für Aluminiumsulfatdarstellung nicht eignen.

Da aber der Alaun, wie erwähnt, nur wenig Aluminium enthält, so braucht man außerdem Aluminiumsalze von einfacherer Zusammensetzung. Dazu sind seltenere Rohstoffe heranzuziehen, die als solche zu kennzeichnen sind. Namentlich handelt es sich um die Benutzung von Kryolith und Bauxit.

Kryolith. Eigenschaften.

Kryolith ist ein weißes, durchscheinendes, unlösliches Mineral von der Formel $AlNa_3Fl_6$, Aluminiumnatriumfluorid. Es ist schon lange bekannt und stets wegen seines Natriumgehaltes besonders genannt, da natriumhaltige Mineralien selten sind.

Bedeutung bekam Kryolith erst durch die 1850 gemachte Beobachtung, daß Kalk sowohl auf trockenem als nassem Wege zerlegend einwirkt:

$$\underset{\text{Kryolith}}{AlNa_3Fl_6} + \underset{\text{Kalk}}{3\,CaO} = \underset{\substack{\text{Calciumfluorid}\\ \text{(unlöslich)}}}{3\,CaFl_2} + \underset{\substack{\text{Natriumaluminat}\\ \text{(löslich)}}}{AlO_3Na_3}$$

Dadurch wird zunächst eine für die Technik wichtige Gruppe von Aluminiumverbindungen zugänglich: diejenige der Aluminate.

Dieses Aluminat ist leicht durch Kohlensäure zu zerlegen:

$$\underset{\text{Natriumaluminat}}{2\,AlO_3Na_3} + \underset{\text{Kohlensäure}}{3\,H_2CO_3} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{3\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Tonerdehydrat.}}{2\,AlO_3H_3}$$

Mit der Form des Niederschlags hängt es zusammen, daß er Soda festhält.

Vorkommen des Kryoliths. Kryolith kommt nur an einer Stelle vor, dort aber sehr reichlich. Das Lager ist im dänischen Nordamerika, bei Ivitut, in einer durch hohe Berge von der offenen See abgeschossenen Bucht.

Diese Lage, Wasser bzw. Eis und Kälte erschweren die Gewinnung und Verschiffung. Nur vom Mai bis Oktober ist die Arbeit möglich, dann aber ziemlich leicht. Der Kryolith liegt zutage und ist einerseits von einer starken Ader Flußspat, $CaFl_2$, Fluorcalcium, andererseits von ebensolcher Ader Quarz, SiO_2, wie von einem Rahmen eingefaßt. (Vgl. Fig. 74.)

Begleitende Mineralien sind: Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Spateisenstein; die Umgebung ist Gneis. Die obere Kryolithschicht ist weiß; etwa 15 Fuß unter der Oberfläche wird die Farbe dunkler und schließlich schwarz wie Kohle. Diese Farbe läßt sich durch Glühen entfernen.

Man fördert jährlich 6000—9000 Tonnen. Davon geht über die Hälfte nach Amerika, wo namentlich Aluminiummetall elektrolytisch daraus gemacht wird.

Dies hat die Folge gehabt, daß man sich bei uns nach anderen, ähnlich zu verarbeitenden Tonerdemineralien umgesehen hat. Als solches ist anzuschließen der

Bauxit,

ein Tonerdehydrat, welches stets Eisenoxyd und wenig Kieselsäure enthält, annähernd der Formel $(AlFe)_2O(OH)_4$ entsprechend. Es hat

seinen Namen von dem Vorkommen in Frankreich in der Commune Baux. Jetzt aber gelten die Vorkommen in den Staaten Georgia, Alabama und anderen Orten in Amerika als die besten.

Verarbeitung. Das Eigentümliche bei der Verarbeitung von Kryolith und Bauxit ist, kurz gesagt, daß man nicht mit Säuren aufschließt, sondern mit alkalischen Mitteln.

Während nun bei Anwendung von Schwefelsäure alle den Rohstoffen beigemengten Metalle, namentlich Eisen, mit gelöst werden, so daß man unreine Lösungen erhält, ist die Eigenschaft der Tonerde, mit Alkalien lösliche »Aluminate« zu bilden, eine seltene, so daß die übrigen in Betracht kommenden Metalloxyde dadurch ausgeschlossen werden.



Fig. 74.
g Gneis. *i* Spateisenstein. *q* Quarzerde. *b* Silberhaltiger Bleiglanz.
p Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Spateisenstein in Kryolith eingemengt,
f Flußspat.

Deshalb arbeitet man zunächst auf Natriumaluminat hin; dies geschieht auf verschiedenen Wegen mit gleich gutem Erfolge.

Für Kryolith ist der Vorgang mit »Kalk« schon angegeben. Das Gewöhnliche ist Glühen mit 1,5 Teilen Kreide während zwei Stunden in kontinuierlich betriebenen Schmelzöfen; indem Kohlensäure entweicht, bilden sich Fluorcalcium und lösliches Natriumaluminat.

Ebenso erhält man das Aluminat aus Bauxit, da die Tonerde an keine Säure gebunden ist, durch Schmelzen mit Soda. Auch dies geschieht in Schmelzöfen bei hoher Temperatur (etwa 1200°).

Das so erhaltene Aluminat, eine in kaltem und warmem Wasser leicht lösliche Verbindung, hat schon an und für sich große Verwendung, da es die wesentlichen Eigenschaften aller Aluminiumverbindungen hat und schon sehr rein ist. Ferner ist es leicht, daraus

Tonerde und Tonerdeverbindungen von entsprechender Reinheit herzustellen.

Dazu gibt es wieder verschiedene Wege: z. B. den schon oben angeführten der Sättigung mit Kohlensäure. Dabei scheidet sich die Tonerde, wenn die Lösung heiß gemessen 35° Bé zeigt, zunächst mit etwa 2 % Natriumkarbonat als feiner Bodensatz ab und wird erst gallertartig, wenn man anhaltend mit warmem Wasser wäscht: auch kann man umsetzen unter Benutzung von feingemahlenem Kryolith in heißer Lösung und alle Tonerde fällen:

$$\underset{\text{Natriumaluminat}}{Al(ONa)_3} + \underset{\text{Kryolith}}{AlNa_3Fl_6} = \underset{\text{Natriumfluorid}}{6\,NaFl} + \underset{\text{Tonerde,}}{Al_2O_3}$$

worauf die heiße Lösung des Fluornatriums abzuziehen ist.

Meist wird jetzt die so erhaltene Tonerde kalziniert und dann ausgewaschen. Sie ist rein genug, um alle gebräuchlichen Salze rein zu liefern, so daß man nicht zu dem Hilfsmittel der Alaunbildung zu greifen braucht, wenn man Kryolith hat.

Diese Salze sind namentlich kristallisiertes Aluminiumsulfat und Aluminiumacetat. Das letztere wird gewöhnlich erst von den Konsumenten durch Lösen von Tonerdehydrat in Essigsäure hergestellt.

Das reine Aluminiumoxyd wird nicht allein für die Herstellung des Metalls gebraucht, sondern auch als solches in elektrischen Öfen geschmolzen, weil es dadurch eine große, etwa dem Korund entsprechende Härte erlangt. Nachher wieder pulverisiert, ist es ein ausgezeichnetes Schleifmittel — Alundum genannt —, welches namentlich in Amerika in großem Umfange verwandt wird. Als

Anwendungen sind dann noch folgende hervorzuheben.

Der Alaun und alle Tonerdeverbindungen, die löslich sind, finden erstens ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Farblacken und zur Fixierung von Farbstoffen auf der Faser von Geweben usw.

Wie nämlich die Tonerde die Farbstoffe bindet und »Lacke« bildet, die für Tapeten, Buntpapier usw. allgemein im Gebrauch sind, so hat sie anderseits große Verwandtschaft zu den Faserstoffen, besonders den vegetabilischen. Deshalb sind die Tonerdeverbindungen Beizen, und diese spielen auf dem ganzen Gebiete der Färberei eine große Rolle.

Unter Beizen versteht man in der Färberei und Zeugdruckerei angewandte Substanzen, welche zwischen Farbstoff und Faserstoff vermitteln, so daß die Verbindung der letzteren zustande kommt, welche ohne Beizen überhaupt nicht oder nicht genügend erfolgt. Zu solcher Vermittlerrolle ist die Tonerde besonders geeignet, weil sie eine Doppelnatur hat; sie kann sich ebensogut mit basischen Stoffen ver-

binden, indem »Aluminate« entstehen, wie sie andererseits mit Säuren gewöhnliche Salze bildet.

Bei dieser Anwendung in der Färberei ist der Eisengehalt besonders störend, weil er Färbungen anderer Art veranlaßt. Es wird daher auf möglichste Freiheit von Eisen gehalten. Dieses ist aber bei der Herstellung von Alaun, nach der Beschaffenheit der dafür benutzten Rohstoffe, kaum vollständig fernzuhalten. Auch der beste Alaunkristall enthält in der Regel eine Spur Eisen, weil die Eisensalze isomorph sind und mitkristallisieren. Es dürfen aber eben bei Gebrauch in der Färberei nur Spuren sein, d. h. Spuren löslicher Eisenverbindungen. Schon $^1/_{1000}$ Eisen in löslicher Form ist für feinere Farbstoffe nicht ohne Einfluß. Viel weniger wichtig ist dies bei den anderen Verwendungen.

Zweitens dienen Tonerdesalze als Klärmittel für trübe und unreine Flüssigkeiten, also zur Reinigung von Fabrikabwässern und zur Desinfektion. Dabei ist nur festzuhalten, daß der Tonerdeniederschlag vieles mit niederreißt und dadurch zunächst verschwinden läßt, aber nicht zerstört.

Zum Beispiel wird Eiweiß, welches durch seine Fäulnis in dem Abwasser von Stärkefabriken usw. Übelstände hervorrufen kann, durch ein Tonerdereinigungsmittel zunächst ausgefällt und scheinbar zum Verschwinden gebracht. Es fragt sich aber nun, was weiter geschieht. Wenn bald Verbindung mit starkem Wasserlauf eintritt, wird der Niederschlag entfernt, und die Reinigung ist dann genügend. Tritt aber Ruhe ein, so daß sich der Niederschlag absetzt, so kommen nach einiger Zeit Fäulniserscheinungen zutage. In diesem Falle ist also ein Reinigungsmittel, welches oxydiert und zerstört, vorzuziehen.

Drittens ist Alaun in Verbindung mit Chlornatrium ein Gerbemittel für tierische Häute. Er führt zur Herstellung von Leder in der Weißgerberei: »weißgares Leder«.

Außerdem dienen Tonerdeverbindungen als Beschwerungsmittel in der Papierindustrie und zu manchen anderen Verwendungen. Zum Beispiel benutzt man aus Kaolin, Feldspat und Soda geschmolzene und nachher mit heißem Wasser ausgelaugte »Aluminatsilikate«, sogenannten »Permutit« in großen Mengen zur Reinigung von Kesselspeisewasser. Der Permutit — $3\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O + H_2O$ — entzieht dem Wasser Kalk und Magnesia. Er läßt sich nach dem Gebrauche durch Behandlung mit Kochsalzlösungen leicht regenerieren.

Das Silikat, Ton, wird weiter unten besonders besprochen werden.

Eisen.

Aus der Gruppe der schweren Metalle ist das Eisen als das technisch bedeutsamste hervorzuheben. Die Darstellung des Eisens, von der schon die ältesten Urkunden berichten, gibt die Grundzüge für die Darstellung von Metallen aus ihren Sauerstoffverbindungen an die Hand. Die bei Aluminium erwähnte Elektrolyse der Tonerde ist ein besonderes, aber nicht das allgemeine Verfahren, Metall von Sauerstoff zu trennen.

Ebenso kann die Zerlegung von Oxyden durch Metalle, die stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, wie die erwähnte Abscheidung von Eisen durch Aluminium, nur ganz ausnahmsweise benutzt werden (siehe bei Stahl).

Das große Verfahren der Metallgewinnung aus Oxyden ist ein anderes, und dies ist zunächst beim Eisen zu erläutern: Reduktion durch Kohlenstoff. Das ist das eine.

Anderseits hat die Darstellung des Eisens Besonderheiten, welche als solche und neben dem allgemein gültigen Verfahren ihr Interesse haben. Wenn man Eisenoxyde, d. h. die wesentlichen Bestandteile der Eisenerze, mit Kohle erhitzt und dadurch rohes Eisen erhält, so scheint zunächst nur ein allgemeiner Reduktionsprozeß, der auch zu anderen Metallen führt, vollzogen zu sein.

Es kommt aber neben der Reduktion noch etwas in Betracht. Das Eisen nimmt das benutzte Reduktionsmittel in sich auf. Es enthält infolgedessen Kohlenstoff und meistens noch andere Elemente. Dadurch unterscheidet es sich von dem reinen Metall in ganz charakteristischer Weise. Der immer im Roheisen vorhandene Kohlenstoff ist nicht etwa in der Form desjenigen Kohlenstoffs beigemengt, der zur Reduktion gedient hat.

Er ist entweder als Karbid vorhanden oder in einer Form des Kohlenstoffs, welche durch den Darstellungsprozeß und seine hohe Temperatur entstanden ist, meistens als Graphit.

Was die Karbide betrifft, so ist besonders Fe_3C, der sogenannte Zementit, hervorzuheben. Legierungen von Eisen mit solchen Karbiden und mit Graphit spielen in den Eisensorten des allgemeinen Verkehrs ihre Rolle.

Es kommen also die Eigenschaften des reinen Eisens hier nicht in Betracht.

Wie früher hervorgehoben wurde, daß reines Blei für die große Zahl der Bleiapparate in der Sprengstofftechnik und in der Schwefel-

säureindustrie nicht zu gebrauchen ist, während antimonhaltiges Blei genügende Widerstandskraft hat, so steht es auch mit dem Eisen.

Das reine Metall hat hohen Schmelzpunkt: 1550° oder mehr — die Angaben sind verschieden. Man würde also bei der Darstellung sehr hohe Temperaturen, und zwar für den Massenbetrieb, herstellen müssen, während man bei den kohlenstoffhaltigen Eisen mit weniger auskommt.

Ferner ist das reine Eisen zu weich für alle die großen Verwendungen, die in Betracht kommen. Es läßt sich leicht mit der Schere schneiden und hat keine genügende Festigkeit.

Es dient nur in einem Zusammenhange, nämlich wenn man Kupferdruckplatten galvanisch verstählt, in verschwindender Menge. Dagegen ist es wichtig, die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Eisensorten, die allgemeine Benutzung finden, zu kennen. Unter diesen sind typisch:

I. Roheisen, II. Schmiedeeisen, III. Stahl.

Sie unterscheiden sich schon äußerlich von dem reinen Eisen und noch mehr durch ihr Verhalten.

Es folgen also die wesentlichen Eigenschaften von

I. Roheisen.

Wenn das Roheisen nur aus Eisen und Kohlenstoff besteht, so hält sich die Menge des Kohlenstoffs zwischen 2 und 4,5 %. Diese Gesamtmenge ist aber in verschiedenen Formen vorhanden, und zwar:

1. als chemische Verbindung, z. B. als Karbide der angegebenen Zusammensetzung, kristallinisch, aber auch als amorphe, weniger bestimmte Verbindungen.

Alle Karbide entwickeln, wenn man das Eisen durch eine Säure auflöst, Kohlenwasserstoffe, d. h. entweichende Gase.

2. Außerdem enthält das Roheisen mechanisch beigemengten Kohlenstoff, kristallinisch als Graphit oder amorph als sog. Temperkohle. Sie bleiben bei der Auflösung durch Säuren in fester Form zurück.

Da nun bei Herstellung des Roheisens gewöhnliche Kohle verwendet wird, so geht daraus hervor, daß Eisen Kohlenstoff zu lösen und in veränderter Form wieder abzuscheiden vermag. In diesem Sinne ist auch behauptet worden, man könne Diamant künstlich herstellen, indem man die Ausscheidung von Kohlenstoff aus Eisen unter hohem Druck erfolgen läßt. Doch würde diese Sache wohl schon weiter verfolgt worden sein, wenn sie durchführbar wäre.

Also der Reduktionsvorgang durch Kohlenstoff, der bei hoher Temperatur erfolgt, ist leicht von Nebenerscheinungen begleitet. Die letzteren sind beim Eisen von hervorragender Bedeutung und haben auch sonst noch Geltung. Im einfachsten Falle hat man:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{3\,C} = \underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3\,CO}$$

Wenn aber Kohlenstoff im Überschuß genommen wird — was geschehen muß, um kein Oxyd unzerlegt zu lassen —, so hat man verschiedenen Verlauf anzunehmen z. B.

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{2\,Fe_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{7\,C} = \underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{6\,CO} + \underset{\text{Graphit,}}{C}$$

oder, wenn Eisenoxydul vorhanden ist bzw. zunächst gebildet wird:

$$\underset{\text{Eisenoxydul}}{FeO} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{2\,Fe_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{8\,C} = \underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{7\,CO} + \underset{\text{Karbid.}}{Fe_3C}$$

Der Graphit hat in kleiner Menge, das Karbid in allerkleinster Menge großen Einfluß.

Für Roheisen ergibt sich, daß der Kohlenstoff darin in verschiedenen Formen vorhanden ist. Hierauf ist ist bei der Benutzung usw. zurückzukommen.

Was die angegebenen Mengen des Kohlenstoffs im Eisen betrifft, so gelten sie für den einfachsten, aber praktisch kaum in Betracht kommenden Fall. Denn gewöhnlich sind außer Eisen und Kohlenstoff noch andere Elemente im Roheisen vorhanden, und dieser Umstand beeinflußt das Mengenverhältnis der beiden Hauptbestandteile. Zu nennen sind als andere Bestandteile: Silizium, Mangan, Schwefel und Phosphor.

Besonders Silizium und Mangan üben merklichen Einfluß aus. Das Silizium stammt aus kieselhaltigen Eisenerzen oder aus den Silikaten des Ofens, der Tiegel usw. Ebenso kann das Mangan aus Eisenerzen stammen; es werden aber auch absichtlich Manganerze zugesetzt, um sogenanntes »Ferromangan« zu machen.

Während nun das Silizium gebundenen, also Karbidkohlenstoff aus dem geschmolzenen Roheisen verdrängt und in kristallinischer Form als Graphit abscheidet, wirkt Mangan umgekehrt: es hält den Kohlenstoff nicht nur im Eisen in der Form von Karbid fest, sondern fügt selbst Mangankarbid hinzu.

Deshalb sieht siliziumhaltiges Roheisen immer grau aus, von abgeschiedenem Graphit, während manganhaltiges Roheisen heller erscheint und einheitlicher ist.

Obwohl es also im ganzen viele Arten von Roheisen gibt, deren Verschiedenheiten durch die Erze und durch die Art der Darstellung

bedingt sind, so unterscheidet man besonders mit Rücksicht auf den Gebrauch folgende:

1. siliziumhaltiges, graues Roheisen oder Gußeisen, welches für alle im industriellen Gebrauch befindlichen Apparate und Eisenteile dient. Es enthält etwa:

0,5—3,0 % Silizium,
3,0—3,5 % Gesamtkohlenstoff,

wovon 2—3 % Graphit sind; die letzteren bedingen das graue Aussehen und das grobe Korn.

Der hierdurch bezeichnete Kohlenstoffgehalt wird erst merklich höher, wenn andere Elemente von Einfluß sind, namentlich wenn das Mangan seine Rolle spielt. Solche stark manganhaltigen Roheisen dienen nicht mehr für die Herstellung von Gußwaren; sie finden ihre Verwertung bei den Prozessen der Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl. Beispiele dieser Roheisen sind:

2. Spiegeleisen mit

4,5—20 % Mangan,
0,2—1 % Silizium und
bis zu 5 % gebundenem Kohlenstoff.

Blättriges Gefüge ist dabei auffallend. Es dient als Zuschlag, der Sauerstoff fortnimmt und Kohlenstoff zuführt, wenn Roheisen weiter verarbeitet wird auf Schmiedeeisen und Stahl.

3. Ferromangan mit

20—80 % Mangan und
5— 7 % Kohlenstoff.

Es dient ebenfalls als »Zuschlag«.

Die Rolle, welche das Mangan in diesem Zusammenhange spielt, hat natürlich Veranlassung gegeben, auch andere Eisenlegierungen darzustellen. So sind Ferrowolfram und Ferrochrom zu nennen, welche wie Ferromangan bei der Stahlbereitung benutzt werden (siehe dort).

Sie treten aber in der Praxis zurück, während Mangan in solchen Mengen für die Stahlbereitung gebraucht wird, daß man sich nach Quellen für Mangan umsieht und wir z. B. in Deutschland nicht genug für unseren Bedarf haben.

Auch Ferrosilizium wird gebraucht, und zwar mit dem für Silizium angegebenem Erfolge.

Alle »Roheisen« gehen beim Schmelzen gleich aus dem festen in den flüssigen Zustand über. Darin liegt der Unterschied von Schmiedeeisen und Stahl, bei denen Mittelzustände eintreten, die das Schmieden und andere Bearbeitung gestatten.

Das Gußeisen läßt sich nicht nur, wie der Name besagt, leicht gießen, sondern auch, wenn es aus der Form kommt, gut feilen usw.

Die Beständigkeit gegen chemische Einflüsse hängt natürlich bei den verschiedenen Arten des Roheisens einigermaßen von der Zusammensetzung ab. Wichtig aber ist, namentlich für das zu Apparaten verwendete Gußeisen, daß es der Salzsäure in jeder Konzentration nachgibt, der Schwefelsäure und Salpetersäure aber nur, wenn sie viel Wasser enthalten. Deshalb kann man Schwefelsäure nicht in Gußeisen konzentrieren, sondern in Blei oder Platin oder Lava, während konzentrierte Salpetersäure aus gußeisernen Retorten abdestilliert und mit Nitriersäure in gußeisernen Kesseln gearbeitet wird, also auch mit konzentrierter Schwefelsäure.

Auch gegen Alkalien ist Gußeisen genügend beständig, wenn die Bedingungen zur Bildung von Rost nicht gegeben sind.

Der Rost ist Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$; er entsteht durch Einwirkung von Kohlensäure und Feuchtigkeit, sofern die Luft reichlich zutritt. Wenn nun dieser erste Angriff erst erfolgt ist, wirken Alkalien und Säuren weiter zerstörend ein.

Daher besteht ein großer Unterschied im Verhalten eiserner Apparate usw. gegen Säuren, je nachdem Luft reichlich zutritt oder im wesentlichen ausgeschlossen ist.

Alle diese als Roheisen bezeichneten Eisenarten, welche beim Schmelzen gleich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, sind bei gewöhnlicher Temperatur spröde, d. h. sie werden, wenn sie einem Stoß oder Druck nachgeben, in kleine Stücke zerbrochen. Ihre allgemeine, übliche Verwendung für Apparate wird sonach gefährlich, wenn die Apparate mit Gewalt zerplatzen.

Mit anderen Worten: Gußeisen und Roheisen eignen sich nicht zu Behältern für gepreßte oder verflüssigte Gase und überhaupt nicht zu Anwendungen unter hohem Druck. Versucht man diese Eisensorten zu biegen, so brechen sie ab, wenn die nötige Gewalt angewendet wird. Gebogene Stücke gehören also in die Klasse des Schmiedeeisens.

Die zweite im allgemeinen Verkehr befindliche Eisensorte ist

II. Schmiedeeisen.

Im Vergleich mit Roheisen enthält das Schmiedeeisen nur sehr wenig Kohlenstoff: 0,04—0,5 %. Trotzdem hat es ganz andere Eigenschaften als reines Eisen.

Die sehr geringen Mengen Kohlenstoff bedeuten ja entsprechende Mengen von Karbid, und diese sind immerhin so groß, daß ihr Einfluß merklich ist.

Das Schmiedeeisen unterscheidet sich namentlich dadurch, daß es erstens viel schwerer schmilzt und zweitens vor dem Schmelzen in einen teigartigen Zustand übergeht. Dieser Zustand gestattet nicht nur, das Eisen zu biegen und ihm durch Hämmern alle möglichen Formen zu geben, sondern auch zwei und mehrere Stücke zusammenzuschweißen.

Damit hängt die sehnige Beschaffenheit, welche das Schmiedeeisen schwer zerreißbar macht, damit die große Zahl der Verwendungen, bei denen es auf Festigkeit ankommt, zusammen.

Deshalb dürfen z. B. für Flaschen, in denen verflüssigte oder gepreßte Gase enthalten sind, gewisse Arten von Schmiedeeisen, nämlich Schweißeisen und Flußeisen, verwendet werden. Diese sind neben Stahl allgemein benutzt.

Wenn nun, wie es 1907 in Gladbach vorkam, solche mit Kohlensäure gefüllten Flaschen durch den Brand des Hauses überhitzt werden, so reißen sie allerdings entzwei; sie werden auch durch den Stoß der entweichenden Kohlensäure fortgeschleudert — 180 und mehr Meter weit —, aber sie liefern nicht lauter Sprengstücke, wie es der Fall sein würde, wenn die Flaschen aus einem spröden Material, wie Gußeisen, beständen.

Hieraus folgt: Schmiedeeisen ist zähe, d. h. es zerreißt in lange, meistens noch zusammenhängende Stücke, wenn es dem Drucke nachgibt.

Dadurch ist ein für alle Verwendungen wesentlicher Unterschied bezeichnet. Während Gußeisen plötzlich bricht und in kleine Stücke zerspringt, gibt das Schmiedeeisen langsam der Gewalt nach; es läßt sich völlig umbiegen, zerreißt natürlich, wenn die Biegung scharf wird, teilweise, aber hält noch zusammen. Die Struktur, die dann hervortritt, ist eine sehnige.

Die Beständigkeit gegen chemische Einflüsse ist bei dem Schmiedeeisen größer als bei Gußeisen. So wird z. B. Schwefelsäure, d. h. starke von 60° Bé, in schmiedeeisernen Behältern verschickt, ohne sich wesentlich zu verändern. So zirkuliert die für Zellulose benutzte Nitriersäure in schmiedeeisernen Röhren oder schmiedeeisernen Behältern, ohne von diesen Eisen, welches die Zellulose färben würde, aufzunehmen.

Die Röhren und Behälter halten sich viele Jahre tadellos unter der Voraussetzung, daß sie nicht im Innern der Wirkung feuchter Luft, welche Rost bildet, ausgesetzt werden.

Die dritte Eisensorte ist

III. Stahl.

Der Kohlenstoff des Stahls ist 0,5—1,6 %, also ein mittlerer, wenn man mit Roheisen und Schmiedeeisen vergleicht. Damit soll aber

nicht gesagt sein, daß eine Anlehnung nach beiden Seiten hin stattfindet.

An Schmiedeeisen schließt sich Stahl hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts an. Aber es gibt keine absichtlich hergestellten Eisensorten mit 1,6—2,3 % Kohlenstoff, und erst mit 2,3 % fängt man bei Roheisen an, wie zuerst ausgeführt wurde, meistens mit 3 %. Der Stahl teilt mit dem Schmiedeisen die Schweißbarkeit und Schmiedbarkeit. Beides sowie das Schmelzen tritt etwas früher ein als beim Schmiedeeisen.

Das Aussehen der Bruchfläche ist ein ganz anderes. Der Stahl ist körnig, und zwar ist er um so besser, je feiner und gleichartiger das Korn ist, bei ziemlich heller, grauweißer Farbe.

In chemischer Beziehung ist auch der Stahl bedeutend widerstandsfähiger als Gußeisen. An Festigkeit übertrifft er beide.

Stahlbehälter, Stahlventile usw. sind in jeder Beziehung die besten, aber nicht allgemein. Dazu kommt die Eigenschaft, daß der Stahl härter wird, wenn man ihn glühend in eine Flüssigkeit taucht, und daß er sehr elastisch ist, wie bei den »Verwendungen« noch erörtert wird.

Infolge dieser verschiedenen Eigenschaften haben die Eisensorten völlig abweichenden Wert. Während 100 kg Roheisen etwa 5 Mk. kosten, gibt es feinen Gußstahl zu 120 Mk., und elastische Uhrfedern sind sehr viel teurer.

Vorkommen. Was das Vorkommen betrifft, so handelt es sich nicht um die hierdurch bezeichneten Eisensorten, aber um so mehr um die zu ihrer Darstellung dienenden Erze. Denn die Förderung und Verarbeitung von Eisenerzen gehören zu den wichtigsten Betrieben der Technik. Hauptsächlich beteiligen sich daran die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Deutschland und England.

Um eine Vorstellung von dem Umfange dieses Betriebes zu geben, sei erwähnt, daß wir in Deutschland 1906 förderten: 26700000 t Eisenerze, die einen Wert hatten von 103000000 Mk.

Jetzt ist es schon bedeutend mehr, so daß 1910 in Preußen 8000000 t Roheisen erzeugt wurden. In der ganzen Welt werden jährlich über 150000000 t Eisenerze gefördert und verarbeitet.

Daraus kann man auf die Menge des Dynamits und überhaupt der Sprengstoffe, die für die Förderung gebraucht werden, schließen.

Namentlich aber sind die Erze näher zu bezeichnen. Sie sind, wenn man alles berücksichtigt, nicht allein, was bei uns vorkommt:

I. Oxyde verschiedener Art, und zwar

1. Magneteisenstein, Fe_3O_4, im reinen Zustande das reichste Eisenerz, nach der Formel 72 % Eisen enthaltend. Es ist kristallinisch

oder findet sich in derben, festen Massen, seltener sandig, aber natürlich nie ganz rein. Es ist stark magnetisch und kommt als mächtige Ablagerung in Skandinavien und im Ural vor, auch in Nordamerika, aber nicht überall, so daß wir z. B. vom Auslande beziehen müssen.

2. Roteisenstein ist die derbe oder erdige Art des natürlichen Eisenoxyds, nach der Formel Fe_2O_3 70 % Eisen enthaltend. Als »Eisenglanz« kristallinisch (auf Elba und in Brasilien) ist es selten.

   Sonst ist das Eisenoxyd sehr mannigfaltig im Aussehen und reichlich auf der Erde vorhanden, als Eisenglimmer usw. Es findet sich meist in den älteren Gebirgsformationen. Bei uns ist reichliches, aber nicht gerade sehr reines Vorkommen.

Noch verschiedenartiger im Aussehen sind:

II. Hydroxyde, »Brauneisenstein« genannt, d. i. Eisenoxyd mit wechselndem Wassergehalt, $Fe_2O_4H_2$ — $Fe_2O_6H_6$, bis zu 60 % Eisen enhaltend. Dazu gehört:

1. brauner Glaskopf mit 56—58 % Eisen, sehr rein;
2. Bohnerz, durch toniges Bindemittel kugelig; meist bis zu 1,5 % Phosphor enthaltend;
3. Rasenerz; Absatz aus eisenhaltigen Wässern;

III. Karbonate, Spateisenstein genannt:

1. Eisenkarbonat, $FeCO_3$, mit 48 % Eisen;
2. dasselbe, isomorphe Karbonate, insbesondere Mangan enthaltend; Sphärosiderit ist ein toniger Spateisenstein. Schwarzer Sphärosiderit verdankt diese Farbe dem Gehalt an Kohle, die 10—25 % ausmacht, und heißt »Blackband«.

Da nun die Hydroxyde beim Erhitzen Wasser abgeben und die Karbonate Kohlensäure abspalten, so handelt es sich bei der in hoher Temperatur stattfindenden Verarbeitung schließlich immer um Oxyde.

Außer diesen natürlich vorkommenden Rohstoffen spielen bei der Eisengewinnung die Abbrände der Schwefelkiese eine Rolle, und zwar nachdem sie die bei Schwefelsäure beschriebene Zubereitung erfahren haben. Auch diese sind Sauerstoffverbindungen des Eisens, so daß es sich bei der Verarbeitung immer um den gleichen Vorgang handelt.

Trotzdem ist dieser Vorgang nicht einfach, wie sich ergibt aus der Darstellung.

a) Roheisen.

Die bezeichneten Erze und Rohstoffe enthalten immer erdige Nebenbestandteile. Bei der Darstellung von Roheisen handelt es sich

daher nicht bloß darum, das Eisen zu reduzieren und mit Kohlenstoff zu verbinden, sondern auch darum, von den Nebenbestandteilen zu trennen so gut wie möglich.

Es fragt sich also: Was ist die Trennungsmethode, die man mit einem Schmelz- und Reduktionsprozeß, der bei hoher Temperatur stattfindet, verbinden kann (von Auflösen usw. ist keine Rede)?

Es ist die Überführung der Nebenbestandteile in eine ebenfalls schmelzende, aber auf Grund ihres spezifischen Gewichts abtrennbare Masse, in sogenannte Schlacke.

Schlacken im allgemeinen sind abzusondernde Nebenstoffe.

Deshalb setzt man den Erzen nicht nur Kohlenstoff — in Form von Koks oder Holzkohle — zu, sondern macht eine »Beschickung«, die etwa 50 % Eisen enthält und daneben Kalk, Tonerde und Kieselsäure in dem Verhältnis, daß sie eine schmelzende Schlacke bilden. Je nach der Zusammensetzung der Erze ist dieses Verhältnis durch Zusatz von Kalk usw. herzustellen, damit sich Silikate bilden. Diese wiederum dürfen hauptsächlich erst entstehen, wenn das Eisen reduziert ist, so daß dieses nicht als Eisenoxydul in den Bestand des Silikats eintritt, sondern von der Schlacke umhüllt und vor der oxydierenden Wirkung der Luft geschützt wird, bis sich größere Massen gebildet und zusammengeballt haben.

Für den ganzen Vorgang sind Temperaturen bis zu 1450° erforderlich. Es fragt sich also weiter, wie man diese, und zwar für Bewältigung großer Massen, herstellt.

Es kann, wie früher erörtert, durch elektrische Öfen geschehen, welche tatsächlich für Stahl benutzt werden, am meisten in Deutschland. Bei uns wurden im Jahre 1908 19536 t Elektrostahl hergestellt. Doch macht dies in der ganzen Produktion nur wenig aus.

Insbesondere für Roheisen hat man meistens die Kohle so nahe, daß deren Benutzung — abgesehen von Elektrizität — vorteilhafter ist.

Dann also kommt Kohle abwechselnd mit der erwähnten Beschickung in den schachtförmigen Ofen von 30 und mehr Meter Höhe, den sogenannten »Hochofen«, dessen Inneres eine besondere Form hat.

Es sind zwei ausgemauerte Kegel, die mit den Grundflächen zusammentreten. Dadurch kommt eine Erweiterung zustande, welche die Beschickung ziemlich schnell durchwandert, um dann unterhalb in Ruhe zu kommen, so daß sich Roheisen unter der Schlacke absondert.

Beide werden dann von dem Herde aus von Zeit zu Zeit und gesondert abgelassen, während das Beschicken fortgeht. Die Temperaturen in den Abteilungen des Ofens steigen allmählich und zwar bis zu 1450°. Um dieselben gleichmäßig zu erhalten, benutzt man Gicht-

gase und eingeblasene Luft. Früher schlug aus solchem Ofen eine große, unregelmäßige Flamme empor, weil eine Menge brennbarer Gase und Dämpfe entwich und draußen verbrannte. Jetzt fängt man die Gase, die viel Kohlenoxyd enthalten, ab und leitet sie unten wieder ein, oder man benutzt sie nach sorgfältiger Reinigung von dem mitgerissenen Staube zum Betriebe von Motoren. Außerdem hat man »Gebläse«, welche die Luft durch besondere Düsen zuleiten. Den Hochofen selbst und das Gebläse sieht man auf den Figuren 75 und 76.



Fig. 75. Hochofen.

Das Ganze stellt eine Gasfeuerung dar, und diese später noch zu erklärende Art der Heizung hat den Vorzug, regulierbar zu sein. Dabei ist sie ununterbrochen.

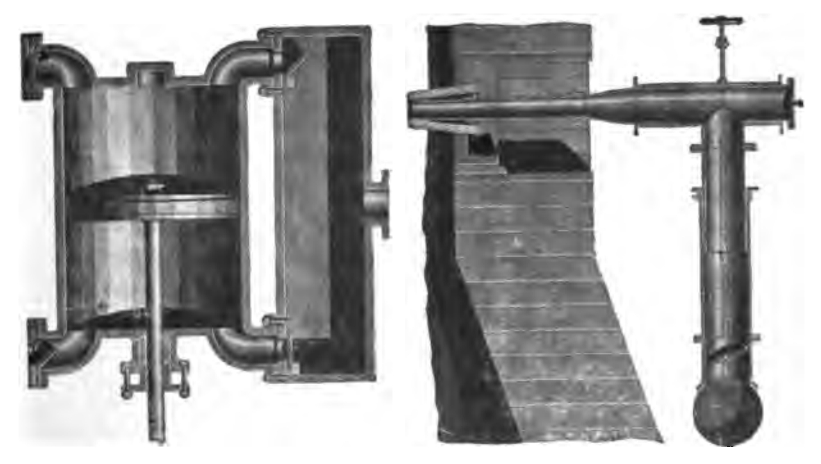


Fig. 76. Hochofengebläse.

Öfen dieser Art können selbst aus Eisen bestehen, wenn man in der Lage ist, starke Wasserkühlung von außen anzubringen. Zum Beispiel hat Krupp in Rheinhausen einen Hochofen, dessen aus Eisen bestehende Wandung fortlaufend durch Rheinwasser gekühlt wird. Man schmilzt also Eisen in eisernen Öfen, die natürlich eine Ausfütterung von Stein im Innern haben.

Die Reinigung der Hochofengase von dem mitgerissenen Staube, der bei der Benutzung dieser Gase mit größter Sorgfalt entfernt werden muß, geschieht am einfachsten mit Hilfe der von B. Rösing erfundenen Einrichtung (vgl. Fig. 77 und 78), bei welcher zum Auffangen von Flugstaub in den Abzugskammern Stahldrähte aufgehängt werden, die periodisch geschüttelt werden und den Flugstaub in Trichter fallen lassen, so daß er leicht entfernt werden kann [1]).

Von der »Beschickung« und ihren Bestandteilen hängt es immer in erster Linie ab, welches Produkt man erhält:

graues Roheisen, Spiegeleisen, Ferromangan oder zwischen denselben liegende »Roheisen« und andere Legierungen.

Aber auch das in dem Hochofen in großer Menge zugesetzte Reduktionsmaterial ist nicht ohne Einfluß auf die Zusammensetzung des Roheisens; denn Koks enthalten mehr anorganische Nebenstoffe als Holzkohle. Deshalb ist Holzkohlenroheisen, welches natürlich nur in holzreichen Gegenden hergestellt werden kann, für manche Zwecke unbedingt vorzuziehen. Es ist ceteris paribus das reinste Roheisen.

Auch Silizium, welches aus Kieselsäure reduziert wird, spielt hierbei eine Rolle, insofern es Kohlenstoff verdrängt und als Graphit abscheidet. Deshalb wird Silizium häufig bei der Eisen- und namentlich bei der Stahlbereitung zugesetzt. Dies geschieht in der Form von Ferrosilizium, welches im Hochofen oder elektrisch gemacht wird.

Dabei ist nur zu berücksichtigen, daß Ferrosilizium Phosphor und Arsen enthält, daher bei längerer Lagerung durch Elektrolyse in der Weise zerfallen kann, daß giftige Gase — Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff — entstehen.

Was den Hauptvorgang betrifft, so geben auch die dunkel gefärbten in Menge entstehenden Schlacken durch ihre Beschaffenheit und ihre Zusammensetzung einen Anhalt. Sie enthalten natürlich Eisen bzw. Mangan; namentlich aber geht in dieser Form ab: Silizium und Schwefel bis zu einer gewissen Grenze.

---

[1]) Vgl. V. St. P. 432440; Chemiker-Zeitung, 1890, S. 1143, sowie 1910 Nr. 120; Mines and Minerals, **30**, 257 (1909); Eng. and Min. Journ. **89**, 368 (1910), Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, **41**, 275—281 (1893).

B. Rösings Flugstaubkammer mit Stahldrähten.



Fig. 77. Inneres der Staubkammer mit den Drähten.



Fig. 78. Geschoß unterhalb der Staubkammer mit den Schütttrümpfen.

Silikate, Phosphate usw. sind es, welche die spezifisch leichte Schicht bilden.

Gewöhnlich sind die Schlacken amorph, und zwar glasartig oder steinig, wie Silikate. Nicht selten zeigen sie aber auch kristallinische Struktur und stimmen mit kristallinischen natürlichen Silikaten wie Olivin und Hornblende überein. Auch Raritäten kommen darin vor, z. B. Cyantitan und Vesuvian.

Die Trennung durch das spezifische Gewicht wird aber keine vollständige. Das Roheisen bleibt mit Schlackebestandteilen verunreinigt und hat deshalb die Eigenschaft der Sprödigkeit, d. h. eines ungenügenden Zusammenhaltens, die es für viele Zwecke ungeeignet macht.

Da es aber in diesem Zustande leicht schmelzbar und formbar, auch gut zu feilen und zu verarbeiten ist, so ergeben sich zwei Verwendungen:

1. die allgemeine und große Benutzung des verhältnismäßig billigen Rohprodukts für Gußwaren und Apparate, von denen keine besondere Festigkeit verlangt wird;

2. die Verarbeitung auf Schmiedeeisen und Stahl, d. h. die Veredelung, wie sie für jedes unreine Rohprodukt gewiesen ist, wenn es auch schon als solches für manche Benutzung geeignet ist.

Das Wesen solcher Veredelung besteht in der Entfernung unnützer oder störender Nebenstoffe, in diesem Falle zunächst in der Verbrennung desjenigen Kohlenstoffs, der in der Form von Graphit usw. vorhanden ist und außerdem in der Oxydation anderer Nebenbestandteile bzw. deren Entfernung. Man muß demnach von neuem schmelzen (oder auch gleich die geschmolzene Masse benutzen) und Luft zuführen.

Das ist jahrhundertelang geschehen, indem man mit viel Oberfläche auf flachen Schmelzherden arbeitete und die Luft durch Umrühren — sogenanntes Puddeln — zuführte. Dadurch trat natürlich immer wieder Abkühlung ein, das Schmelzen war unvollkommen, der ganze Prozeß verlief langsam und unregelmäßig, weil man die festen Schlacken nicht richtig abzusondern verstand, wenn auch der verbrannte Kohlenstoff gasförmig entwich.

Die Möglichkeit vollkommenen Schmelzens und richtigen Abtrennens von der Schlacke gehört der neueren Zeit an. Sie bedeutet einen großen Fortschritt und beruht entweder darauf, daß man die Verbrennung der Nebenstoffe zu einer lebhaften macht und dadurch die Temperatur, welche zur vollständigen Schmelzung und glatter Abtrennung der Schlacke führt, in der Masse selbst erzielt, oder darauf, daß man die neueren Methoden der Gasfeuerung anwendet.

Den ersten und wichtigsten Schritt auf diesem Gebiete machte Henry Bessemer 1855, indem er Luft in das geschmolzene Roheisen unter starkem Druck einblies und die Umwandlung von etwa 10 t Roheisen in 15—20 Minuten bewirkte.

Dazu gehört ein birnförmiges Gefäß von Eisenblech, innerlich mit feuerfester Masse ausgekleidet, welches auf einen Untersatz mit fünfzig und mehr Düsen, durch welche die Luft einzupressen ist, paßt.

Diesem Gefäße können verschiedene Stellungen gegeben werden. Man kann es erstens so neigen, daß die Ausbauchung gefüllt wird und die Luftöffnungen frei bleiben, zweitens gerade aufrichten, so daß die Luft das geschmolzene Roheisen durchdringt, drittens umkehren, so daß der Inhalt ausfließt. Dies erläutert die Zeichnung.





Fig. 79. Bessemer-Birne.

Man läßt also geschmolzenes Roheisen einfließen, so daß die Düsen nicht versperrt werden, und stellt dann die Luft an, indem man den vorher um etwa 90° geneigten Apparat aufrichtet.

Es findet eine äußerst heftige, aber kurze Reaktion statt, die durch spektroskopische Beobachtung der auftretenden Flammen in drei Abschnitte zerlegt worden ist. Zuerst verbrennen Silizium, Mangan und etwas Eisen, indem sich Silikat, eine neue Schlacke, bildet, welche abzutrennen ist.

Dann verbrennt Kohlenstoff, und zwar wesentlich auf Kosten des vorher gebildeten Eisenoxyduloxyds. Es entwickelt sich Kohlenoxyd und treten Eruptionen ein; Schlacke und Eisenteile werden ausgeworfen, das Spektrum zeigt grüne Linien.

Endlich kommt ein dritter Abschnitt: Etwa 14 Minuten nach Beginn gehen die grünen Kohlenoxydlinien in ein kontinuierliches Spektrum

über. Der Kohlenstoff ist verbrannt — bis auf Karbid —, und es bildet sich Eisenoxyd, was an starkem Funkenregen zu erkennen ist.

Am Ende des dritten Abschnittes hat man kohlenstoffarmes Schmiedeeisen, und zwar als fließende Masse, die man durch Umkehren des Gefäßes ausgießen und als solche benutzen kann. Die Oxydationsvorgänge haben also die Wärme geliefert, welche erforderlich war, um das Ganze flüssig zu erhalten.

Das Produkt ist ein gereinigtes Roheisen. Graphit und andere Nebenbestandteile sind entfernt; der erstere ist zu Kohlensäure verbrannt, die anderen sind als feste Schlacke abgesondert.

Infolgedessen ist das Schmiedeeisen einheitlicher. Es gestattet eine andere Art der Verarbeitung und liefert festere, zusammenhaltende Produkte, wie oben erläutert.

Nun zeigt sich indessen auch, daß ein durch diese Reinigung nicht entfernter Nebenbestandteil des Eisens — das Eisenkarbid schon in minimalen Mengen einen wesentlichen Unterschied in den Eigenschaften des reinen Eisens und des karbidhaltigen bedingt. Dieser Unterschied tritt schon bei dem geringen Karbidgehalt, den das Schmiedeeisen hat, charakteristisch hervor und hat natürlich Veranlassung dazu gegeben, in dieser Richtung weitere Unterschiede zu schaffen.

So kommt man zu der dritten Eisensorte des allgemeinen Gebrauchs, zu dem Stahl, im wesentlichen dadurch, daß Eisenkarbid hinzugefügt wird. Wenn dieses Produkt gemacht werden soll, läßt man natürlich die Masse nicht erst erkalten; vielmehr vollzieht sich diese Umwandlung in der Bessemer-Birne unmittelbar anschließend, indem man geschmolzenes Ferromangan oder anderes karbidreiches Eisen in berechneter Menge zusetzt.

Zu diesem Zwecke neigt man das Gefäß bei abgestelltem Winde und gibt den Zusatz. Dann wird wieder aufgerichtet und entweder mischen gelassen oder behufs besserer Mischung kurze Zeit der Wind wieder angestellt. Schließlich kippt man wieder und gießt aus, wie bei Schmiedeeisen, jedesmal Tausende von Kilogrammen auf einen Guß, sei es Schmiedeeisen, sei es Stahl.

Dadurch erhält man beide von gleichmäßiger Beschaffenheit in großen Mengen, während früher jede Operation verschieden ausfiel. Erst so ist es möglich geworden, Geschützrohre aus Stahl, statt aus Bronze, zu gießen, Eisenbahnschienen aus Stahl zu machen usw. Überhaupt hat damit die allgemeine Benutzung des Stahls begonnen.

Bei Gießprozessen dieser Art bilden sich natürlich leicht Blasen in dem Metall, welche Luft einschließen und bei der hohen Temperatur Oxyde entstehen lassen. Sie werden um so schwerer bemerkt, als sie

sich zu langen Röhren ausziehen, und sie machen dann auf längere Strecken hin die Metalle weniger fest, als sie sonst sein würden.

Man vermeidet dies durch Zusatz von Aluminiummetall beim Gießen. Es entstehen also auch Stahlsorten, welche Aluminium enthalten, und es spielt das letztere hier dieselbe Rolle wie der Phosphor bei der Herstellung von Phosphorbronze. Es verhindert die Beimengung von Oxyden.

Von dem Phosphor ist in diesem Zusammenhange nur zu sagen, daß er oft vorhanden ist und schädlich wirkt. Schon eine Menge, die wenig mehr als 0,1 % beträgt, läßt im Schmiedeeisen eine Abnahme der guten Eigenschaften erkennen. Deshalb blieben lange Zeit hindurch diejenigen Roheisen von dieser Bearbeitung ausgeschlossen, welche erheblichen Phosphorgehalt aus den Erzen mitbekommen hatten (aus Rasenerz usw.).

Sie lieferten unbrauchbare Produkte, weil der Phosphor auch beim Bessemern nicht in Schlacke überging, sondern bei dem Eisen verblieb. Dies erschien bei der Verbrennlichkeit des Phosphors lange unerklärlich und wurde erst 1878 von Thomas und Gilchrist aus der Beschaffenheit der inneren Ausfütterung der Bessemer-Birne erklärt.

Dieses Futter bestand allgemein aus Silikat, und zwar wurde ein genügend widerstandsfähiges Silikat mit Hilfe überschüssiger Kieselsäure hergestellt. Die Masse war also von saurer Reaktion. Demgemäß blieben die Phosphate, welche sich durch Verbrennung von Phosphor bildeten, ebenfalls sauer. Saure Phosphate aber werden, wie bei Phosphor auseinandergesetzt, leicht reduziert, in diesem Falle durch Kohlenoxyd. Infolgedessen mußte das Produkt immer wieder phosphorhaltig ausfallen.

In der Tat änderte sich die Sache, als man das Futter basisch machte — mit Hilfe von Magnesia aus Dolomit.

Seitdem unterscheidet man basischen Prozeß von saurem Prozeß und kann natürlich auch durch basische Zuschläge nachhelfen, je nach der Beschaffenheit des Roheisens.

Es ist dadurch ein auffallendes und weltbekanntes, aber durchaus nicht das erste Beispiel dafür gegeben, daß die Substanz der Apparate von Einfluß auf die chemische Reaktion sein kann. Deshalb ist immer auf das Material der Apparate hingewiesen. Denn es leiten sich daraus nicht nur Verunreinigungen der hergestellten Präparate ab, sondern auch Erklärungen zunächst auffallender Erscheinungen, wie schon bei Nitroglyzerin an einem Bleiapparat erläutert wurde. Demgemäß wird jetzt gewöhnlich Kalk in der Bessemer-Birne zugesetzt, um verhältnismäßig viel neue Schlacke zu bilden.

Die Schlacke enthält dann je nach der Beschaffenheit des Roheisens 12—23 % Phosphorsäure, also im Durchschnitt 17 % Phosphorsäure, in Form eines besonderen Phosphats, als vierbasisches Kalksalz, $Ca_4P_2O_9$. Daneben sind Kieselsäure, Eisen, etwas Schwefel usw. darin.

Sie ist hart und spröde, so daß sie durch das beim Schießpulver erwähnte Mittel der Kugelmühlen gut zu pulvern ist.

Diese Schlackenbildung ist nun die dritte; sie ist deshalb von großer Bedeutung, weil es

1. sehr viel phosphorhaltige Erze — Rasenerze und Oolithe — gibt, die man nach dem sauren Prozeß nicht verarbeiten konnte, so daß sie Schmiedeeisen und Stahl gaben;
2. weil die Schlacken des basischen Prozesses Phosphorsäure enthalten, die sich als ein wertvolles Düngematerial (Thomasmehl) erwiesen hat. In der Tat braucht diese, namentlich in Deutschland massenhaft erzeugte Schlacke nur mehlfein gemahlen zu werden, um als solche von den Pflanzen benutzt zu werden, ohne besondere »Aufschließung« durch Schwefelsäure. So werden jährlich Hunderttausende von Tonnen nützlich verwendet.

Überblicken wir nun, was zur Herstellung der gebräuchlichen Eisensorten geführt hat, so treten zwei Prozesse klar hervor.

Der erste Prozeß betrifft die Abtrennung der Nebenstoffe der Roherze durch Schlackenbildung. Diese findet bei der Roheisendarstellung usw. bis zum Bessemern, also wiederholt statt. Sie kann sogar noch vollständiger gemacht werden, indem man alles in eine Pfanne absticht, dort die Schlacke nach dem spezifischen Gewicht trennt und das Eisen oder den Stahl für sich allein in den Schmelzofen zurücktreten läßt.

Diese Abtrennung der Nebenstoffe ist der allgemeine Veredelungsprozeß, der immer von dem rohen zu dem feineren Produkt führt. Er nimmt aber viele besondere Gestalten an, je nach den Umständen.

Der zweite Prozeß, der für Eisen eigentümlich ist, besteht in der Zuführung von Karbid, welches für die Eigenschaften der Eisensorten und ihre Unterscheidung ebenso wesentlich ist wie der Schlackengehalt.

Zu den Besonderheiten — man kann sagen zu den Vorzügen — des Bessemer-Prozesses gehört nun, wie anfangs erwähnt, die Erzeugung hoher Temperatur durch Verbrennung von Nebenstoffen in Roheisen. Indem man Luft in die geschmolzene Masse unter starkem Druck einführt, erhöht man die Temperatur während der erforderlichen Zeit so, daß die Masse flüssig bleibt ohne Zufuhr äußerer Wärme. Der Apparat steht nicht in einem Ofen, sondern frei in der Luft. Diese Wirkung wird aber nur erzielt, wenn verhältnismäßig große Massen in Arbeit

genommen werden, so daß der ganze Verlauf sich ziemlich gewaltig darstellt.

Daneben gibt es Verfahren, Schmiedeeisen zu machen, die auch mit kleineren Mengen durchführbar sind und gestatten, während des Verlaufs Schöpfproben zu nehmen usw. Das geschieht z. B. in dem Siemens-Martin-Prozeß und erfordert zunächst besonders reines Roheisen, wie es durch Arbeit mit Holzkohle erhalten wird und durch Zusatz von Abfällen fertigen Schmiedeeisens oder geeigneten Eisenoxyds. Dadurch kann man die Umwandlung auch teilweise vollziehen, demnach z. B. Hufeisen aus Gußeisen herstellen und dieses an der Oberfläche härter machen, indem man es in Schmiedeeisen verwandelt.

Es gehört ferner dazu die Siemenssche Gasfeuerung, die noch besonders erläutert wird, also starke Wärmezufuhr von außen.

Auch macht man besondere Arten von Stahl in Tiegeln mit Schmelzfeuer usw. Kurz durch den Bessemer-Prozeß ist nicht jede andere Art des Arbeitens verdrängt worden. Denn gerade an Stahl werden je nach dem Verwendungszweck sehr verschiedene Anforderungen gestellt, und diese sind oft durch andere Prozesse besser zu erfüllen als durch diesen.

Schließlich ist nun, wie bei den Eigenschaften erwähnt, über Härte und Elastizität des Stahls noch Besonderes zu sagen. Die Härte des in beschriebener Weise hergestellten Stahls steht zwischen derjenigen des etwas weicheren Schmiedeeisens und des merklich härteren Roheisens. Wenn man die Härte des Bleies gleich 1 setzt, so haben die Eisensorten Härten von 6,0—6,4. Diejenige des Stahls läßt sich aber bedeutend erhöhen durch den Prozeß des Abschreckens. Erhitzt man Stahl zum Glühen und kühlt ihn dann durch eine Flüssigkeit oder sonst in geeigneter Weise plötzlich ab, so wird er bedeutend härter, nimmt an Elastizität und Festigkeit zu, vergrößert sein Volumen und bekommt, wenn keine Überhitzung stattfand, ein sehr feinkörniges, dichtes Gefüge von lichter Farbe.

Deshalb wird aller Stahl für Werkzeuge und manche andere Zwecke besonders gehärtet, und zwar geschieht dies, indem man auf Rotglut erhitzt und dann in Wasser oder in besonderen Härtemitteln abkühlt.

Darauf beruht es auch, daß man in weiche Stahlplatten graviert, dann die Platten härtet und zur Herstellung von Abdrücken auf Papier benutzt, welche die bekannten Vorzüge der »Stahlstiche« haben.

Das Verfahren ist um so wertvoller, als man fertige Gegenstände und einzelne Teile derselben härten kann. So werden z. B. Stahlnadeln

mit einer Spitze von besonderer Härte versehen und andere Stahlwaren teilweise gehärtet.

Man erklärt diesen praktisch sehr wichtigen und aufs feinste ausgearbeiteten Vorgang dadurch, daß der Kohlenstoff im Stahl durch die plötzliche und starke Temperaturveränderung in eine andere Modifikation übergeht. Ob sich eine Eisenkohlenstofflegierung in der Masse fixiert, während sie bei langsamem Abkühlen sich aussondert, wie es bei Bronzen wohl der Fall ist, oder ob der Kohlenstoff als Element sich verändert, ist nicht genügend aufgeklärt. Aber die Veränderung des Kohlenstoffs ist jedenfalls die Hauptursache, während nebenbei auch die Spannungsverhältnisse physikalisch beeinflußt werden, wie bei entsprechender Behandlung von Glas noch zu erörtern ist.

Es ist nun klar, daß dieses »Härten« um so schwieriger durchzuführen ist, je größer die Masse ist. Die Spitze einer Nadel kann jeder zum Glühen bringen und abschrecken. Aber größere Mengen gleichmäßig zu behandeln, ist schwierig, so daß große Objekte, Kanonen und dergleichen, wieder in anderer Weise zu härten sind.

Mit der Zubereitung des Stahls für Werkzeuge usw., die allgemein auszuführen ist, hängt aus dem gleichen Grunde der Vorzug einzelner berühmter Stahlwerke, z. B. derjenigen von Krupp in Essen, zusammen, und es gibt »Spezialitäten« im Verfahren des Härtens von Stahl.

Zunächst nimmt bei diesem Verfahren die Elastizität mit der Härte zu, aber nur bis zu einer Grenze. Wenn die Härte sehr groß wird — sogenannte Glashärte — nimmt die Elastizität ab. Da es nun sehr schwer ist, diese Grenze einzuhalten, so ist es wesentlich, daß man wiederum die Härte vermindern und damit die verlorene Elastizität wiederherstellen kann.

Das geschieht durch das sogenannte Anlassen, d. h. durch Erhitzen auf etwa 400° und allmähliches Abkühlen. Dabei treten die sogenannten Anlauffarben — von Strohgelb bis Stahlblau — auf, und diese geben einen Anhalt für den Grad des Aufhebens der Härte und des Wiederherstellens der Elastizität.

Mithin ist dieser zweite Prozeß zu regeln, und man verfährt bei der Herstellung elastischen Stahls in der Regel so, daß man erst härtet und dann anläßt, also beide Prozesse aufeinanderfolgen läßt. Demgemäß zeigen Federn und andere elastische Stahlwaren eine der erwähnten Anlauffarben.

Diese haben nun die besondere Eigenschaft, große Gewichte zu tragen und starke Eindrücke zu leiden, ohne daß die hervorgebrachte Veränderung der Form eine dauernde wird, obwohl sie groß ist. Z. B.

trägt eine Feder von 2 g Gewicht ihr Hundertfaches und kehrt nachher in ihre dadurch stark veränderte Lage zurück; sie erfährt keine dauernde Formveränderung.

Dies Verhältnis ist bei feinen Uhrfedern noch größer. Federn von 0,02 g tragen leicht 5 g, also ihr 250faches Gewicht, und auf dieser Elastizität beruht ihre Verwendung für den gleichmäßigen Gang der Uhren.

Wenn man nun den Wert vergleicht, so ist eine solche Feder mit dem gleichen Gewicht Goldes nicht zu bezahlen. Deren Wert geht bis zum Sechsfachen des Goldes. 100 kg Stahl in Form der feinsten Uhrfedern kosten bis zu 1700000 Mk., während, wie oben erwähnt, 100 kg Roheisen etwa 5 Mk. kosten.

Da diese Wertsteigerung, von Roheisen abgeleitet, nicht durch besonders wertvolle Zusätze, sondern durch die geschilderte Arbeit bewirkt ist, so kann man sagen: das Eisen ist nicht nur das nützlichste aller Metalle, sondern auch dasjenige, bei welchem die Veredelung durch die Arbeit am meisten ausmacht.

Diese Arbeit bleibt aber ihrem Wesen nach weiter aufzuklären. Daß z. B. der Vorgang des Härtens nicht rein physikalisch ist, wissen wir, aber die chemische Veränderung der Substanz bleibt noch genauer zu bestimmen.

Was die Eisenpräparate betrifft, so ist das in der Technik am meisten gebrauchte Salz das »Ferrosulfat«, $FeSO_4$, gewöhnlich Eisenvitriol genannt. Er kristallisiert in großen, grünlichen, monoklinen Prismen: $FeSO_4 + 7\,H_2O$.

In trockener Luft verwittern die Kristalle etwas; in feuchter Luft aber tritt Oxydation ein, und die Kristalle bedecken sich mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat. Bei 100° werden sechs Moleküle Kristallwasser abgegeben; das letzte erst bei 300°.

Beide erwähnten Sulfate geben mit Gerbsäure und Gallussäure tiefschwarze Färbungen bzw. Niederschläge, worauf die Verwendung in der Färberei beruht.

Die Darstellung kann in einfachster Weise erfolgen, indem man Eisen in verdünnter Schwefelsäure auflöst und nachher durch Kristallisation reinigt. Die Bildung von Eisenvitrol findet aber bei mehreren, bereits erwähnten Prozessen in großem Maßstabe nebenher statt, so daß man sich hauptsächlich darauf stützt.

So, wenn Schwefel aus Zweifach-Schwefeleisen destilliert wird; es bleibt Einfach-Schwefeleisen, welches man verwittern läßt, um dann auszulaugen und zu kristallisieren. Ebenso liefern Schwefelkiese, die

fein verteilt in Ton vorkommen, schon durch Verwitterung an der Luft Lösungen, die Ferrosulfat enthalten. Dies erklärt z. B. die Entstehung von Ferrosulfat bei der Darstellung von Aluminiumsulfat für die Alaunbereitung, wo ebenfalls der Schwefelkies dem Rohstoff beigemengt ist.

Kurz es ist viel Gelegenheit in der Technik, ferrosulfathaltige Lösungen zu bekommen, und es sind Kristallisationsprozesse, die dann zu mehr oder weniger reinem Eisenvitriol führen.

Anwendungen. Der Eisenvitriol dient erstens als Desinfektionsmittel und zweitens in der Färberei und dementsprechend zur Herstellung gewöhnlicher Schreibtinte; ferner als Reduktionsmittel, z. B. zur Bereitung von Vitriolküpe aus Indigo, zum Ausfällen des Goldes aus seinen Lösungen usw.

Andere Eisenpräparate dienen hauptsächlich als Farben; sie kommen daher im Zusammenhange der »mineralischen Farbstoffe« vor.

Zu den Metallen selbst, als deren Beispiel das Eisen gilt, bleibt aber noch einiges zu bemerken.

Obwohl die Metalle vielfach als Elemente, wie man sagt: im gediegenen Zustande vorkommen, so ist es doch nur selten möglich, durch rein mechanische Trennung die Nebenbestandteile, mit denen man bei natürlich vorkommenden Rohstoffen immer zu rechnen hat, abzusondern. Das beste Beispiel dafür bietet das

Gold.

Die größeren Stücke reinen Goldes, die wohl vorgezeigt werden, sind Raritäten wie die Kristalle reinen Schwefels oder reinen Schwefeleisens, auf die schon hingewiesen wurde.

Im ganzen handelt es sich bei Gewinnung des Goldes um Trennungs- und Reinigungsverfahren nicht nur mechanischer, sondern auch chemischer Art, so daß wir den gewöhnlichen Gang der Betrachtung einhalten können.

Was die Eigenschaften des Goldes betrifft, so ist die große Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien, gegen Schwefelwasserstoff, gegen Säuren und Alkalien für seinen Wert maßgebend.

Wie groß diese Unveränderlichkeit im Vergleich mit anderen Metallen ist, erkennt man am besten an den aus ältester Zeit stammenden Kunstarbeiten, z. B. im Berliner Museum an dem berühmten Schatz, den Schliemann in der Gegend des alten Troja gefunden hat. Die Goldarbeiten sind in Form und Farbe unverändert geblieben, so daß

die feinen Verzierungen noch heute ebenso wirken, wie es vor Tausenden von Jahren der Fall war. Die anderen Metalle aber, Kupfer und Bronze nicht allein, sondern auch Silber, haben in jeder Beziehung stark gelitten; weder die Form noch die Farbe ist der ursprünglichen gleich. Sie haben gelitten und leiden immer noch durch Einflüsse, welche im allgemeinen Verkehr nicht zu vermeiden sind.

Mit dieser Unveränderlichkeit des Goldes hängt es zusammen, daß goldene Gegenstände immer aufgefallen und immer begehrenswert erschienen sind.

»Nach Golde drängt, am Golde hängt doch alles«,

sagt Goethe und faßt damit zusammen, was die Phantasie und die Begierde aller Zeiten und Völker zum Ausdruck gebracht hat.

Für heutige und für die praktische Anschauung macht der Umstand, daß Gold allen unvermeidlichen Einflüssen widersteht, dieses Metall geeignet, als Wertmesser und Wertobjekt zu dienen. Auch diese Sache hängt also mit den Eigenschaften der Substanz zusammen.

Nun ist freilich zu sagen, daß es andere Metalle gibt, die solche Widerstandsfähigkeit ebenfalls besitzen und daher ebensogut wie das Gold in aller Welt als Wertmesser zu benutzen wären. Man könnte das Platin als solches Metall nennen.

Es ist also weiter zu sagen, daß man wohl an diese Sache gedacht hat. Platina heißt kleines Silber — von plata, das Silber, als Deminutiv gebildet —, und man hat das Metall, wie Silber, für Münzen benutzt, namentlich in Rußland. Aber für allgemeine und maßgebende Benutzung kommt außer den Eigenschaften noch etwas anderes in Betracht. Das Metall, welches in aller Welt den Wertmesser bilden soll, muß in genügender Menge und fortdauernd dem Bedürfnisse entsprechend zu zu beschaffen sein.

In dieser Beziehung sind Gold und Platin sehr verschieden. Betreffs des letzteren ist gleich die Tatsache zu verzeichnen, daß es nicht in solchem Maße zu beschaffen ist.

Bei dem Golde ist diese Seite der Sache besonders zu beleuchten. Man wird also wieder nach den Eigenschaften das Vorkommen des Goldes als etwas Wesentliches erkennen. Zunächst ist als eine Eigenschaft, welche manche Verwendung des Goldes bedingt, noch seine Duktilität hervorzuheben.

Ductilis, d. h. dehnbar, ist das Gold mehr als ein anderes Metall. Aus 1 g Gold lassen sich 2000 m Draht ziehen. Dieser hat dann eine Länge entsprechend der Friedrichstraße in Berlin, vom Bellealliance-Platz bis über das Oranienburger Tor hinaus.

Die Festigkeit des Golddrahtes ist freilich gering. Auch eignet er sich nicht als Leitfaden für Elektrizität zwischen zwei Polen. Alle sogenannten Golddrähte, von denen eine gewisse Festigkeit verlangt wird, sind vergoldete Silberdrähte.

Die entsprechend dünnen Goldplatten aber haben als solche Verwendung. Man kann sie bis 0,0001 mm auswalzen. Diese dünnen Platten verhalten sich eigentümlich gegenüber dem Lichte; sie lassen grüne Strahlen durch, erscheinen also selbst grün bei durchfallendem Lichte, während sie bei auffallendem Lichte den schönen Glanz des Goldes unvermindert zeigen.

Daran hat Goethe vielleicht gedacht, als er sagte:

»Grau, teurer Freund, ist alle Theorie
und grün des Lebens goldner Baum.»

Auch diese dünnen Blättchen haben chemisch die erwähnte Widerstandsfähigkeit gegen alle Bestandteile der Atmosphäre usw.

Ebenso bemerkenswert ist die Feinheit des metallischen Überzugs, der bei Abscheidung von Gold aus Lösungen, also bei der galvanischen Vergoldung entsteht, so daß man mit dem Golde eines Zwanzigmarkstückes ein lebensgroßes Reiterstandbild richtig vergolden kann.

Mit der Feinheit dieses Überzuges und des ausgewalzten Metalles hängt es zusammen, daß die Verwendung des Goldes in ganz dünner Schicht überall möglich ist, ohne übermäßige Kosten zu verursachen. Man kann die Bücher mit Goldschnitt und Goldschrift auf dem Einbande versehen, man kann die Porzellanteller vergolden, auch Silbersachen und Platinschalen mit Gold überziehen, weil die Menge verschwindend klein ist.

Diese dünn ausgewalzten Platten sind natürlich sehr beweglich; jeder Hauch setzt sie in Bewegung, und sie haften überall, so daß der Buchbinder, der damit umzugehen hat, dies besonders erlernen muß.

In anderen Fällen gibt man ihnen die nötige Festigkeit, indem man sie hinter Glas anbringt. Das ist schon sehr früh geschehen, z. B. im 5. Jahrhundert zur Vergoldung der griechischen Kirche »ἁγιὰ σοφία« in Konstantinopel. Man sieht es ferner als Goldgrund für Mosaik in der Kirche San Marco in Venedig und jetzt bei mancher Dekoration verschiedenster Art.

Diese Art der Verwendung wird bei dem Glas noch besonders erläutert. Hier ist nur bezüglich des Verbrauchs zu bemerken: in allen Fällen ist die Menge des verwendeten Goldes so gering, wie die Duktilität des Metalles gestattet.

Für den Gewinnungsprozeß ist eine andere Eigenschaft wesentlich, nämlich daß sich das Gold leichter als andere Metalle mit Quecksilber verbindet. Man macht also Goldamalgam, um von anderen Metallen zu trennen.

Vorkommen. Das Gold findet sich in allen Weltteilen, aber, soweit bisher bekannt, in sehr ungleicher Verteilung.

Im ganzen werden jährlich mindestens 600 000 kg hergestellt. Nach der letzten Zusammenstellung war die Menge im Jahre 1908 größer, so daß der Wert 1 744,8 Millionen Mk. betrug. Dies verteilt sich auf die verschiedenen Produktionsländer, so daß Transvaal und die Vereinigten Staaten von Nordamerika obenan stehen, im ganzen wie folgt:

	1907	1908
	Millionen	Mark
Transvaal	531,6	582,0
Vereinigte Staaten von Nordamerika	358,4	385,2
Australien	304,0	297,2
Rußland	86,0	110,0
Mexiko	69,0	75,0
Ostasien	46,0	42,0
Rhodesia	45,0	53,1
Ostindien	40,4	43,7
Kanada	38,0	37,4
Westafrika	22,4	23,2
Andere Länder	92,0	96,0
	1629,2	1744,8

Der Wert der Golderzeugung in Transvaal ist um 50 000 000 Mk., der von Amerika um 27 000 000 Mk., der der Welterzeugung um 115 600 000 Mk. gegen das Vorjahr (1907) gestiegen. Die ganze Welterzeugung ist seit Mitte der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts sehr rapid heraufgegangen: 1890 493 200 000 Mk., 1900 1018 300 000 Mk., 1908 1744 800 000 Mk.

Bemerkenswert ist, daß von diesen 1744 Millionen Mk., die den Wert der Goldproduktion eines Jahres repräsentieren, mindestens 1000 000 000 Mk., d. h. rund eine Milliarde, auf englische Besitzungen fallen, auf Transvaal und Rhodesia, Australien, Kanada usw.

Dann folgt mit der zweitgrößten Produktion Amerika, auf Grund des Goldvorkommens in Kalifornien, Colorado, Mexiko usw., während Asien und Europa wenig beitragen, hauptsächlich aus russischen Gebietsteilen.

Deutschland gewinnt auch etwas Gold, z. B. 4700 kg im Jahre 1906, bisher hauptsächlich durch Verarbeitung von Erzen, die ausländischen Ursprungs sind. Doch wird jetzt auch von Vorkommen des Goldes in der Eifel berichtet.

Das Gold findet sich im Kreise Malmedy, besonders in der Nähe des an der Eisenbahnstrecke Aachen—St. Vieth gelegenen Dorfes Montenau, ferner bei Iveldingen, Recht, Emmels, Niederemmels.

Den Denudationsperioden der Eifel entsprechend kann man in den Wasserläufen der Amel und Emmel zwei verschiedene Goldseifenbildungen unterscheiden, eine untere, welche sich nur wenig an den Gehängen hinaufzieht und vorwiegend aus Ton und Geröll besteht, und eine darüber gelagerte jüngere, deren Hauptmasse aus Ton und Lehm gebildet wird.

In diesen beiden Schichten kommt hauptsächlich in der Eifel das Gold vor. Meistens ist es fast gediegen, zuweilen zeigt es Beimischungen von Silber. Auch Antimon kommt vor und ein lichtgraues, platinähnliches Metall von hohem spezifischen Gewicht.

Im ganzen liegen diese Verhältnisse sehr viel günstiger wie die des Vorkommens von Platin, welches für einzelne Verwendungszwecke ganz in Anspruch genommen wird, weil sein Vorkommen ein sehr beschränktes ist. Es wird fast nur im Ural in benutzbarer Weise gefunden, so daß Rußland die Produktion völlig beherrscht. Diese Produktion ist so gering, daß sie von den Abnehmern, welche Platin nicht entbehren können, sofort aufgenommen wird, nämlich von der chemischen Industrie für Apparate und für Kontaktsubstanz, von der Elektrotechnik für Glühlampendrähte und elektrolytische Zwecke. Die Folge davon ist starke Schwankung im Preise, welcher letztere jetzt bedeutend höher ist als derjenige des Goldes. Von Benutzung des Platins für Münzen ist daher nicht mehr die Rede.

Das Gold aber ist der allgemein anerkannte Wertmesser, weil es erstens unter den Bedingungen des Gebrauchs so gut wie unveränderlich ist und zweitens in genügender Menge beschafft werden kann, ohne dabei überflüssig zu werden. Das letztere wiederum, daß sich nicht jeder beliebige Mengen verschaffen kann, hängt mit der Art des Vorkommens zusammen.

Dabei spielen die größeren Stücke gediegenen Goldes, die hier und da gefunden werden, keine Rolle. Das größte Stück soll bisher in Ausstralien gefunden worden sein; es wog 92 kg und hatte einen Wert von 167000 Mk. Aus dieser Angabe ist zunächst zu schließen, daß es unrein war; denn 92 kg reinen Goldes haben einen Wert von 256000 Mk. Abgesehen hiervon machen solche Funde nur einen

einzelnen glücklich — vielleicht auch unglücklich. Sie geben aber nicht den Ausschlag bei der erwähnten Größe der Produktion. Raritäten dieser Art kommen überall vor, ohne die regelmäßige Gewinnung zu beeinflussen.

Die regelmäßige Gewinnung ist, was Gold betrifft, abhängig vom primären und sekundären Vorkommen, welche beide zunächst ziemlich unansehnlich sind.

Das Gold ist zwar schon primär, d. h. auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, als Metall, nicht in Form von Oxyd oder anderer Verbindungen vorhanden, oft aber legiert mit anderen Metallen, besonders mit Silber, Kupfer, Blei, Wismut, Platin und Quecksilber. Außerdem sind diese Legierungen oder ist das reine metallische Gold eingesprengt in Quarzgänge, auch mit Kiesen, Brauneisenstein usw. vermengt.

Wenn man die demgemäß ziemlich verschieden aussehenden, natürlichen Vorkommen betrachtet, erkennt man gleich, daß die Aussonderung kein einfacher Prozeß ist.

Allerdings wird diese Aussonderung bis zu einem gewissen Grade und regelmäßig von der Natur besorgt. Gutta cavat lapidem! Das Gestein, so hart es auch erscheint, ist veränderlich. Die anderen Metalle oxydieren sich und gehen allerlei Verbindungen ein. Das Gold aber ist unveränderlich. Infolgedessen zerbröckelt das Ganze durch den langsam, aber unaufhörlich fortschreitenden Prozeß der Verwitterung. So wird es der Fortführung durch die Tagewässer und durch die Flüsse zugänglich. Dabei findet ein Schlämmprozeß, d. h. eine Trennung nach dem spezifischen Gewicht statt, und wird die metallische Natur der schweren Bestandteile auffallender.

An das primäre Vorkommen in dem harten Felsgestein schließt sich hiernach ein sekundäres. In dem Treibsand der Flüsse und in daraus entstandenen Ablagerungen findet sich Gold, welches durch den Verwitterungs- und Schlämmprozeß schon von einem Teil der Nebenbestandteile befreit wurde und seine metallische Natur deutlicher zeigt.

Auf die Gewinnung aus dem Treibsand der Flüsse hat man sich daher in früherer Zeit ausschließlich gestützt. Sie wird auch jetzt noch emsig betrieben.

Das sekundäre Vorkommen hat auch weitere Folgen.

1. Im Laufe der Jahrtausende sind Höhenzüge durch Anschwemmungen von Erde geschaffen worden, welche Gold enthalten, wenn diese angeschwemmten Massen goldhaltig waren. Darauf kann sich nun ein Abbau gründen.

Über den relativen Goldgehalt, welcher notwendig ist, um einen Betrieb lohnend zu gestalten, lassen sich allgemein gültige und be-

stimmte Angaben nicht ohne weiteres machen. Es hängt die Bauwürdigkeit von der lokalen Art des Vorkommens, von der Stärke der Lehmbedeckung, von dem anzuwendenden Gewinnungsverfahren, von den Grundstücksgrößen und Arbeiterlöhnen und selbstverständlich vom Werte des Goldes selbst ab.

Während einige der reichsten Goldseifen der Welt Goldgehalte von 40—50 g auf die Tonne Gestein aufweisen und damit den Betrieb glänzend lohnen, geht bei anderen die Goldführung bis auf wenige Gramm, ja selbst Zehntelgramm die Tonne herab und ermöglicht dennoch eine gewinnbringende Verarbeitung.

In manchen Betrieben beginnt der Gewinn bei etwa 0,20 g per Tonne, in Südeuropa soll er sogar zuweilen bei 0,14 g per Tonne beginnen; gewöhnlich kann man etwa 0,4—0,5 g annehmen, wo die Abbauwürdigkeit beginnt.

2. Da durch die Flüsse, welche Gold führen, fortwährend gewisse Mengen bis ins Meer verschleppt werden, sind alle großen Meere goldhaltig und werden immer goldhaltiger. Dies gilt z. B. von der Nordsee. Denn der Rhein führt geringe Mengen des edlen Metalls. Auffallend wird dies bei der Mündung stark goldführender Flüsse. Z. B. enthält 1 cbm Meerwasser an der Küste von Neusüdwales bis zu 65 mg Gold, so daß man im Ozean überhaupt viele Millionen Tonnen Goldes anzunehmen berechtigt ist. Diese natürliche Aussonderung geht ja seit den ältesten Zeiten unaufhörlich ihren Weg.

Daraus hat man wohl berechnet, daß jeder lebende Mensch ein mehrfacher Millionär würde, wenn man das in dem Meere vorhandene Gold unter alle gleichmäßig verteilte. Diese Rechnung ist falsch. Man braucht nur an das bezüglich des Wertes Gesagte zu denken, um einzusehen, daß das Gold keinen Tauschwert mehr haben würde, wenn alle Menschen genügende Mengen besäßen. Das sekundäre Vorkommen des Goldes ist aber insofern wesentlich, als es die Gewinnung leicht macht.

Daraus erklären sich die Goldfunde, die schon von den ägyptischen Königen in den Flüssen gemacht und benutzt wurden, so daß sie noch heute in Form feiner Schmucksachen das Museum von Kairo verschönern. Daraus erklärt sich die Sage von dem Goldenen Vlies des Jason. Man hat Wollvliese in den goldführenden Fluß gehängt, um die Metallteile darin aufzufangen. Diese Felle schienen dann selbst von Gold zu sein, wenn die Ansammlung in der Wolle stark wurde, und waren natürlich höchst begehrenswert.

So schildern es bereits Schriftsteller des Altertums, deren Angaben mir als Bestätigung dieser schon früher geäußerten Auffassung durch

die Güte des Herrn Professor Hülsen vom archäologischen Institut in Rom verschafft wurden. Sie lauten mit beigefügter Übersetzung wie folgt:

Strabo XI. 2. 19.

Λέγεται καὶ χρυσὸν καταφέρειν χειμάρρους ὑποδέχεσθαι δ'αὐτὸν τοὺς βαρβάρους φάτναις κατατετρημέναις, καὶ μαλλωταῖς δοραῖς, ἀφ' οὗ δὴ μεμυθεῦσθαι καὶ τὸ χρυσόμαλλον δέρας.

Übersetzung: »Es wird erzählt, daß die Bergwasser auch Gold talabwärts bringen, daß es aber die Barbaren in Trögen auffangen, die mit Löchern versehen sind, und in langhaarigen Fellen, woher auch erzählt worden ist die Fabel vom Gold tragenden Vlies.

Appian: bellum Mithridaticum 103.

Χρυσοφοροῦσι δ'εκ τοῦ καυκάσου πηγαὶ πολλαὶ ψῆγμα ἀφανές· καὶ οἱ περίοικοι κῴδια τιθέντες ἐς τὸ ῥεῦμα βαθύμαλλα, τὸ ψῆγμα ἐνισχόμενον αὐτοῖς ἐκλέγουσιν· καὶ τοιοῦτον ἦν ἴσως καὶ τὸ χρυσόμαλλον Αἰήτου δέρας.

Übersetzung: »Gold führen aus dem Kaukasus heraus viele Quellen in unsichtbaren Körnchen; und die Bewohner legen Schaffelle in die Strömung hinein, und zwar dichthaarige. Das Körnchen nun, das darin festgehalten wird, sammeln sie aus ihnen heraus. Ein solches war vielleicht auch das Goldene Vlies des Aietes«.[1][2])

Neuerdings benutzt man für diesen Zweck nicht allein Schöpfvorrichtungen, Siebe, Filter u. dgl.; man baggert auch die Flüsse aus an Stellen, wo sich Absätze von Gold gebildet haben, und verarbeitet diese. Außerdem aber ist man mit allen modernen Mitteln den Gebirgen selbst zu Leibe gegangen, welche, der allmählichen Verwitterung unterliegend, Gold in die Flüsse liefern. Man sprengt also das goldführende Gestein, wie ein anderes, zerkleinert es und unterwirft es der Bearbeitung.

Dieser Betrieb hat, namentlich in Transvaal, einen solchen Um-

[1]) Für den hier vorliegenden Zweck ist auf das Wort χρυσόμαλλος etwas mehr Wert zu legen, als bei der Übersetzung geschah. Einfach „golden" bedeutet dieses Wort nicht und „goldtragend" auch nicht so allgemein, daß der mit Gold beladene Esel, welcher bekanntlich durch jedes Tor geht, dieses Epitheton ornans beanspruchen könnte, sondern so, daß es auf flockige Felle paßt. Denn das Wort ist zusammengesetzt aus χρυσὸς, Gold, und μαλλὸς, Flocke. Demgemäß wird δέρας χρυσόμαλλον zu übersetzen sein: Fell mit Goldflocken. Infolgedessen paßt die gegebene Erklärung auch auf den Widder, von dem in der Argonautensage die Rede ist. Denn dieses fabelhafte Tier wird in dem Sammelwerke der „Μυθογράφοι" (Ausgabe von Westermann S. 18) als χρυσόμαλλος κριὸς angeführt, d. h. als Widder mit Goldflocken. Auch von diesem kann man annehmen, daß er in goldführendem Flusse verendet, mit Gold in den Flocken gefunden und so der Gegenstand sagenhafter Übertreibung wurde.

[2]) Aietes, König von Kolchis, dessen Tochter Medea den Jason heiratete.



fang angenommen, daß unsere Dynamitvereinigung dort, in Südafrika, eine besondere Fabrik errichten konnte, um den großen Verbrauch von Sprengstoff zu befriedigen.

Dadurch sind natürlich die Methoden zur Trennung des Goldes von anderen Bestandteilen noch wichtiger geworden, als sie es bei Benutzung der sekundären Vorkommen waren. Jetzt also unterscheidet man im ganzen etwa folgende Verfahren der Darstellung.

1. Der goldhaltige Sand der Flüsse wird unter Hin- und Herbewegen mit auffließendem oder aufgespritztem Wasser behandelt, so daß die leichteren, erdigen Teile fortgespült werden, während das Gold auf dem Boden der Mulde zurückbleibt: es wird durch Schlämmen abgetrennt.

Der gewonnene Goldstaub wird durch Magnete vom Magneteisenstein befreit, dann mit Soda, Borax und Salpeter verschmolzen. Diese Zusätze haben denselben Zweck wie die Beschickung im Eisenhochofen. Sie führen die Nebenstoffe in abtrennbare Schlacke über, während Rohschmelzen von Gold entstehen.

Solche Schmelzen werden häufig versendet, um anderswo weiter verarbeitet zu werden; sie sehen auch noch unansehnlich aus.

Natürlich ist bei der Scheidung durch Schlämmen nicht zu vermeiden, daß feinere Goldpartikel durch das Wasser, welches die leichteren Bestandteile entfernen soll, mitgerissen werden. Das Schlämmwasser enthält immer Gold, so daß sich schon lange dafür eine besondere Gewinnungsmethode eingeführt hat. Es ist

2. die Amalgamation, d. h. das Schütteln mit Quecksilber. Dadurch wird das fein verteilte Gold in Amalgam verwandelt.

Das Verfahren hat auch Anwendung auf goldhaltige Kiese gefunden und zwar so, daß man die Kiese röstet und dann mit Quecksilber behandelt. Damit gelangt man auf den Punkt, wo auch die Unveränderlichkeit des Goldes ihr Ende hat. Diese besteht, wie von Anfang an gesagt, gegenüber den gewöhnlichen, unvermeidlichen Einflüssen von Luft, Wasser usw.; sie ist aber nicht absolut.

Wie das Quecksilber Goldamalgam bildet, so löst Königswasser, ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoff, das Gold auf, indem Chlorgold entsteht. Aber auch Chlorgold wird von Quecksilber aufgenommen, indem Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, entsteht neben Amalgam.

Das so oder so gebildete Amalgam wird dann durch Pressen von überschüssigem Quecksilber befreit und schließlich in eisernen Retorten oder Glockenöfen erhitzt, so daß das Quecksilber destilliert.

Das Gold kann aus der Chlorgoldlösung auch in anderer Weise

gefällt werden, mit Eisenvitriol oder Holzkohle in metallischem Zustande oder mit Schwefelwasserstoff als Schwefelgold.

Besondere Bedeutung hat neuerdings neben diesen, seit langer Zeit üblichen Verfahren die

3. Extraktion mit Cyankalium erlangt, weil sie auch die letzten Reste, selbst nach der Amalgamation, gewinnen läßt.

Der Prozeß beruht auf der Bildung eines löslichen Goldsalzes nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Cyankalium}}{4\,KCN} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kaliumgoldcyanid}}{2\,AuK(CN)_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2\,KHO}$$

Obwohl man dabei sehr schwache Lösung, 0,2—0,8 % Cyankalium enthaltend, anwendet, bedeutet dies einen Hauptverbrauch der Cyanverbindungen, die sonst wegen ihrer Giftigkeit etwas gemieden werden. Wenn es sich um Gold handelt, scheut der Mensch ja weder Gift noch Dolch.

Immerhin ist für das Auslaugen mit Cyankalium besonders feine Verteilung der goldhaltigen Erze wesentlich. Deshalb haben in diesem Zusammenhange an Stelle der früher gebräuchlichen Poch- und Stampfwerke sogenannte Rohrmühlen feinster Konstruktion Aufnahme gefunden.

Die Rohrmühlen, welche jetzt benutzt werden, zerkleinern derart, daß die sonst unvollkommene Extraktion mittelst Cyankalium bis zu 98 % geführt wird und das Amalgamverfahren demgegenüber zurücktritt.

Das gelöste Gold kann man durch Zinkspäne abscheiden. Hauptsächlich aber erfolgt die Ausscheidung durch den elektrischen Strom. Als Kathoden werden Bleibleche, als Anoden Eisenbleche benutzt.

Haben die Kathoden genügend Gold aufgenommen, so werden sie eingeschmolzen. Das Blei wird dann oxydiert, während das Gold als solches erhalten bleibt, wobei wieder seine große Beständigkeit hervortritt.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß das Gold im großen allgemeinen Betriebe — abgesehen von Raritäten, die auf allen Gebieten vorkommen — nicht so gebraucht werden kann, wie es gefunden wird. Man stellt es unter Benutzung der ziemlich verschiedenen Arten des Vorkommens nach ebenso verschiedenen Methoden dar.

Auch das so gewonnene Metall ist weiter zu reinigen, so daß sich die Goldscheidung als Laboratoriumsbetrieb daran anschließt.

Nach dem Golde ist nun das

Silizium

hervorzuheben. Es hat als solches wenig Bedeutung, um so mehr aber in Form seiner Verbindungen.

Von den letzteren ist zuerst wieder das Karbid zu nennen, weil seine Darstellung über das Element hinführt. Wenn das gleich näher zu besprechende Siliziumdioxyd, d. h. Sand, mit Kohle in elektrischen Ofen hoch erhitzt wird, bildet sich zuerst Silizium nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliziumdioxyd}}{SiO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2C} = \underset{\text{Silizium}}{Si} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2CO}$$

Dann folgt, sofern Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist, die Bildung von Karbid, SiC, und zwar so, daß eine äußere, lockere Masse den inneren, kristallinischen Kern umgibt.

Wird diese noch höher erhitzt, so verflüchtigt sich Silizium, und Graphit bleibt zurück. Hier ist also die Umwandlung des Kohlenstoffs, der in Form von Steinkohle, Anthracit usw. verwendet wurde, klar.

Das kristallinische Siliziumkarbid ist unter dem Namen »Karborundum« berühmt geworden, weil es eine diamantartige Härte besitzt. Wenn die Härte des Diamants = 10 ist, fällt Karborundum meistens mit 9,6 aus. Dies erscheint wunderbar, wenn man sieht, daß die Kristalle mit der Hand abzubröckeln sind.

Die Kristalle werden für den Gebrauch zerkleinert; dann verbindet man mit tonigen oder anderen Bindemitteln, denen man auch wohl ein verbrennliches Bindemittel, z. B. Steinkohlenteerpech, zusetzt und glüht in elektrischen Öfen, so daß wieder harte Massen entstehen.

Mit dem Karborundpulver kann man sogar Diamant polieren. Die aus den harten Massen gefertigten Feilen dienen besonders zum Polieren und Nacharbeiten von Eisen und Stahl. Sie schneiden Glas mit Leichtigkeit wie Diamant.

Danach folgen die Verbindungen des Siliziums mit Sauerstoff, d. h.

Kieselsäure und Silikate.

Eigenschaften der Kieselsäure. Siliziumdioxyd, SiO_2, das Kieselsäureanhydrid, bildet einen Hauptbestandteil unserer Erdrinde und tritt in verschiedenen Formen auf. Es ist eine weiße, amorphe oder eine in Formen des hexagonalen Systems kristallisierende Verbindung von großer Beständigkeit. Die kristallisierte hat ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen. Sie schmilzt erst im Knallgasgebläse zu einem durchsichtigen Glase ohne Veränderung und wird von den Atmosphärilien nicht angegriffen. Das Anhydrid löst sich nicht in Wasser oder anderen neutralen Lösungsmitteln.

Von den Säuren wirkt nur Fluorwasserstoff ein:

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{4HFl} = \underset{\text{Siliziumfluorid}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Von den Basen bilden Alkalien und Ammoniak lösliche, Kalk, Tonerde usw. unlösliche Silikate. Doch geht dies nicht leicht vor sich. Erst bei hoher Temperatur zersetzt Siliziumdioxyd die Karbonate und Sulfite, während Sulfate auch dann noch widerstehen. Demgemäß sind die einfachsten Vorgänge:

$$SiO_2 + K_2CO_3 = CO_2 + SiO_3K_2$$

Kieselsäureanhydrid Kaliumkarbonat Kohlensäure Kaliumsilikat

$$SiO_2 + Na_2SO_3 = SO_2 + SiO_3Na_2.$$

Kieselsäureanhydrid Natriumsulfit Schwefeldioxyd Natriumsilikat.

Aus den Lösungen der Alkalisilikate scheiden Säuren eine Gallerte ab, welche wahrscheinlich der Formel $Si(OH)_4$ entspricht, sogenannte Orthokieselsäure, die ein Molekül Wasser abgibt, um in die Säure der eben angeführten Salze, die Metakieselsäure, überzugehen, und ein zweites Molekül, um wieder Kieselsäureanhydrid zu werden.

Es gibt also schon zwei, dem gewöhnlichen Anhydrid entsprechende Säuren und damit zwei Reihen von theoretisch möglichen Salzen. Praktisch wird die Zahl dieser Salze, der sogenannten Silikate, dadurch sehr groß, daß die Kieselsäure unter Abgabe von Wasser Anhydrosäuren bildet, welche die Reste mehrerer Moleküle, also mehrere Atome Silizium enthalten. Dieses Verhalten führt zu den sogenannten Polykieselsäuren, und denen entsprechen außerordentlich viele Silikate. Zunächst findet der Vorgang nach der Formel

$$mSi(OH)_4 - nH_2O$$

statt. Z. B. hat man:

a) $2\,Si(OH)_4 - 2\,H_2O = Si_2O_6H_4$, aber auch

b) $2\,Si(OH)_4 - 3\,H_2O = Si_2O_5H_2$,

also zwei Polykieselsäuren mit zwei Atomen Silizium, ebenso wie zwei Kieselsäuren mit einem Atom Silizium. Dazu kommen Polykieselsäuren mit drei und mehr Atomen Silizium.

Ferner nehmen alle diese Säuren, je nach den Umständen, nicht nur ein Metall, sondern mehrere auf, und zwar einwertige, Kalium und Natrium nebeneinander, aber auch zwei- und dreiwertige, Calcium, Aluminium usw. Es kommt also eine sehr große Zahl mannigfaltiger Silikate zustande; diese haben in vielen Zweigen der Technik ihre unersetzliche Bedeutung.

Vorkommen der Säure. Das Anhydrid findet sich ganz rein und mit ausgeprägter Kristallform als Quarz und Bergkristall. Diese Kristalle sind so hart, daß sie Glas ritzen. Sie nehmen sogar ein hohe Stelle in der für Mineralien geltenden Härteskala ein. Setzt man wieder die Härte des Diamants gleich 10, so ist diejenige von Quarz gleich 7.

Diese die Härte betreffenden Zahlen, welche für Karborund, für Quarz usw. gelten, bekommen besondere Bedeutung, wenn man sich auf das Gebiet der Synthese begibt, wie bei den Edelsteinen zu erläutern sein wird.

Deutlich gefärbt ist das Siliziumanhydrid in der Form von Amethyst; bedeutend weniger rein sind der gewöhnliche Quarzsand, der Sandstein und die Kieselsteine.

Auch Hydrate kommen vor.

Als Polykieselsäuren werden angesehen, weil sie beim Glühen, etwas Wasser abgeben, erstens Achat, Chalzedon, Opal und Jaspis mit grobkristallinischer Struktur, und zweitens die geradezu durch ihre Weichheit ausgezeichnete, als Kieselgur schon früher erwähnte amorphe Art der Kieselsäure, d. h. Kieselpanzer von Infusorien.

Auch im Pflanzenreiche ist die Kieselsäure sehr verbreitet, so in Halmen der Zerealien, im Bambusrohr usw.

Silikate kommen ferner nicht nur als Mineralien vor, sondern bilden ganze Gebirgsarten. Zuerst ist der Feldspat wegen seiner technischen Bedeutung zu nennen, ferner der Tonschiefer, Hornblende, Granit und Granat. Die Silikate sind aber schwer auf Kieselsäure zu verarbeiten; überdies ist das Vorkommen der freien Säure reich genug.

Infolge dieses reichen Vorkommens gibt es keine besondere Darstellung der Kieselsäure, wohl aber Reinigung derselben durch Glühen, Waschen, Schlämmen usw., wie an Beispielen zu zeigen sein wird.

Hauptsächliche Verwendung der Kieselsäure und der Silikate.

Mehrere Arten des Siliziumdioxyds bzw. der Kieselsäure werden zu den Edelsteinen gezählt, so der Opal, der Amethyst, der Jaspis, der Karneol usw. Außerdem findet Bergkristall wegen seines Brechungsvermögens für Licht Anwendung für optische Instrumente, z. B. für Polarisationsapparate und wegen seiner Unveränderlichkeit zu Gewichten, Schalen, Röhren usw.

Man kann aber auch die natürlich vorkommenden Stücke färben oder ihre Farbe verändern, wenn gewisse Beimengungen, welche die Farbe bedingen, vorhanden sind.

Die braune Farbe, welche natürlich vorkommende Chalzedone und Achate zeigen, rührt oft von Eisenoxydhydrat her. Dieses gibt beim Erhitzen auf Temperaturen, welche das Siliziumdioxyd nicht verändern, Wasser ab und wird dadurch rot, weil Eisenoxyd zurückbleibt. Man kann also durch bloßes Erhitzen einen natürlich vorkommenden

Achat lebhafter färben, in sogenannten Karneol verwandeln. Dies ist vielfach zu benutzen.

Andere Achate haben Adern von verhältnismäßig lockerer Struktur. Man kann daher Salzlösungen in diese Adern einführen und Niederschläge erzeugen. So z. B. färbt man die Adern blau, wenn man zuerst Blutlaugensalz und dann Eisenvitriol, beides durch Kochen mit den Lösungen allmählich einführt. Darauf beruht auch das Schwarzfärben solcher Adern. Man führt eine geeignete Zuckerlösung ein und behandelt dann mit Schwefelsäure, wodurch der Zucker verkohlt wird. Natürlich kann das Verkohlen auch durch stärkeres Erhitzen bewirkt werden, und so ist die Sache bereits von Plinius beschrieben, während neuerdings die Schwefelsäure bequemer ist.

Plinius[1]) beschreibt das Erhitzen mit Honig. Honig ist eine Zuckerlösung, und das Erhitzen geht nach der Angabe so weit, daß der Zucker verkohlt wird. Er sagt nämlich, man koche sieben Tage und sieben Nächte ohne Unterbrechung, wodurch Reinigung eintrete:

»excoqui melle septenis diebus noctibusque sine intermissione. Ita omni terreno vitiosoque decusso purgatum.«

So gibt es in den geheimnisvollen Überlieferungen früherer Zeit Anleitungen, die im Lichte neuerer Anschauung mannigfaltiger Anwendung fähig sind.

Eine ganz andere Benutzung der Kieselsäure ist die bei Dynamit erwähnte Benutzung von Kieselgur.

Es ergeben sich also schon manche Verwendungen der freien Säuren. Diese treten aber völlig zurück im Vergleieh mit den Verwendungen der Salze.

Für die zahlreichen Benutzungen der Silikate ist folgendes maßgebend:

1. Die Alkalisilikate heißen Wasserglas, weil sie im Wasser löslich sind; dabei schmelzen sie leicht.
2. Calciumsilikat ist kaum löslich und schwer schmelzbar; es kommt in der Natur als Wollastonit usw. vor.
3. Aluminiumsilikat ist unlöslich und für die meisten Mittel unschmelzbar.

Demgemäß unterscheiden sich auch die Doppelsalze und die Salze, die mehrere Metalle enthalten, welche letzteren in der Technik große Rollen spielen.

Sie ordnen sich zu folgender Reihe, die gewissermaßen die Überschriften zu den nächsten Kapiteln abgibt:

---

[1]) Plinius, Hist. natur. Lib. XXXVII. cap. XII.

1. Kalium oder Natrium } Silikat, Wasserglas; wasserlöslich, leicht
   « + « } schmelzbar;
2. Kalium oder Natrium + Calcium } Silikate, Glas, schwerlöslich und gut schmelzbar
   « « « + Blei
   « « « + Calcium + Aluminium
   (dabei ist immer möglich Kalium + Natrium);
3. Calcium } Silikat, Zement und Mörtel, unlöslich
   « + Aluminium } und schwer schmelzbar;
4. Aluminiumsilikat, Ton, unlöslich und sehr schwer schmelzbar.

Die ganze Reihe läßt die allmählich mit der Zusammensetzung wechselnden Eigenschaften hervortreten. Sie bildet den Übergang von löslichen und leicht schmelzbaren Silikaten zu unlöslichen und kaum schmelzbaren, und zwar so, daß mittlere Eigenschaften hervortreten.

Bei allen kommen mancherlei andere Metalle in Betracht, die nebenbei vorhanden sind und gewisse Eigenschaften bedingen, z. B. Farbe, Brechung des Lichtes, Härte usw. Dies kommt bei den einzelnen Gruppen zur Sprache. Der allgemeine Zusammenhang der Silikate wird dadurch nicht gestört. Die erste Gruppe derselben bildet das

I. Wasserglas, $Si_2O_5R^1_2 — Si_4O_9R^1_2$.

Eigenschaften. Das Silikat von Natrium kann kristallisiert erhalten werden.

Gewöhnlich sind die Silikate der Alkalien, sowohl eines einzelnen als mehrerer, von glasartigem Aussehen und etwas gefärbt durch Eisen usw., also durch Metallverbindungen, deren Färbevermögen bei dem Glase näher zu besprechen ist.

Das Wasserglas schmilzt wie Glas; aber die Fäden, die man zieht, erstarren sofort, und die Masse ist nicht formbar. Außerdem sind sie löslich in Wasser und reagieren alkalisch.

Sie zerfallen im chemischen Sinne leicht. Schon die Kohlensäure greift diese Silikate an, und im allgemeinen ist die Beständigkeit gering, besonders wenn sie gelöst sind. Die Lösung erfolgt aber nicht gerade leicht.

Darstellung. Um Kaliwasserglas herzustellen, erhitzt man Kieselsäure mit Kaliumkarbonat und Kohle in folgendem Verhältnis. Man schmilzt zusammen:

Quarz oder Sand .	45	Teile,
Kaliumkarbonat . .	30	«
Holzkohle	25	«

Diese wirken nur sehr träge aufeinander ein; aber in der Schmelze entsteht kaustisches Kali nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{K_2O}$$

Dieses greift bald an, und allmählich entsteht ein Kaliumsilikat.

Bei solchen langsam und auf Umwegen verlaufenden Prozessen treten leicht Nebenerscheinungen ein; z. B. erklärt sich die Färbung, und zwar die zufällige, unwillkommene Braunfärbung von Wasserglas, dadurch, daß Schwefelalkali gebildet wird, weil das Kaliumkarbonat etwas Sulfat enthält. Dann hat man:

$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohle}}{C_2} = \underset{\text{Schwefelkalium}}{K_2S} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\,CO_2}$$

Das Schwefelkalium färbt gelb bis braun und ist das erste Beispiel für Färbemittel, die in den Schmelzen dieser Art zur Geltung kommen.

Aus der Erkenntnis des Grundes der Färbung ergibt sich nun weiter das Mittel zur Beseitigung. Unschöne braune Färbungen dieser Art kann man aufheben durch Oxydation: man braucht nur längere Zeit unter Zutritt von Luft zu schmelzen, kann aber auch andere Mittel anwenden, um die Schwefelalkalien zu zersetzen. Die Rolle des Kohlenstoffs bleibt aber wichtig.

In ganz entsprechender Weise entsteht Natronwasserglas unter Anwendung von Soda, Kohle und Sand.

Daneben gibt es sogenanntes Doppelwasserglas, d. h. Silikat von Kalium und Natrium. Dieses ist merklich leichter schmelzbar als die Silikate, die nur Kalium oder Natrium enthalten. Die Darstellung erfolgt durch Anwendung von Gemengen der Karbonate.

Diese Produkte sind »Schmelzen«, die erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Lösung gehen, und zwar wird das am besten unter Druck vollzogen. Da also die Lösung nicht ganz einfach herzustellen ist, so wird sie als solche in den Verkehr gebracht, 33- und 66 prozentig. Die Lösungen wiederum sind, wie erwähnt, unbeständig; schon die Kohlensäure der Luft wirkt unter Abscheidung von Kieselsäure darauf ein. Es ist daher wesentlich, daß man diese Silikate aus den Lösungen ausfällen kann und dadurch leichter lösliche Formen erhält.

Kaliumsilikat ist durch Alkohol auszufällen; bei dem Natriumsilikat muß meistens Äther angewendet werden, wozu natürlich geschlossene, mit Rührwerk versehene Gefäße erforderlich sind.

Anwendungen. 1. Wasserglas ist ein mineralischer Leim, bzw. Kitt. Wenn z. B. Kreidepulver mit Wasserglaslösung getränkt wird, so entsteht eine ziemlich harte Masse. So überhaupt werden viele mineralische Stoffe durch Wasserglas in feste und harte Poly-

silikate verwandelt. Man vermag so künstliche Steine zu bilden, auch zweierlei zu verbinden. Dies führt ferner dazu, daß man mineralische Farbstoffe durch Wasserglas mit einer aus kohlensaurem Kalk bestehenden Unterlage verbinden kann, also zur Anwendung in der Freskomalerei. Man nennt dieses Verfahren die

2. Stereochromie (στερεὸς, fest, χρῶμα, die Farbe). So sind z. B. die Kaulbachschen Wandgemälde im Treppenhause des Berliner Museums angebracht, und es ist anzunehmen, daß sie besser halten werden, als das Abendmahl des Leonardo da Vinci und andere, kaum mehr kenntliche Fresken der Alten.

Der Unterschied besteht darin, daß man früher auf frischen Kalk malte (al fresco) und diesen durch die Kohlensäure der Luft hart werden ließ, während jetzt nicht gerade frischer, aber sehr sorgfältig zubereiteter Kalk für die zu bemalende Fläche benutzt wird. Dann wählt man Farben, welche durch Alkalisilikat nicht verändert werden, und spritzt nach Fertigstellung des Bildes Wasserglas auf die Kalkwand, so daß diese durch Bildung von Silikat hart wird.

3. Wasserglas ist für Holz, Leinwand usw. ein Schutz gegen Feuer, weil durch Einwirkung der Hitze ein glasartiger, schützender Überzug gebildet wird, ein Silikat. Natürlich ist das für feinere Kleidungsstücke nicht geeignet, weil sie ihre Feinheit und Weichheit verlieren, sobald sie mit Wasserglas imprägniert sind. Dafür hat man zinnsaure Salze und Ammoniak besonders empfohlen.

Für Holz, grobe Leinwand und andere bei Theaterdekorationen anzuwendende Stoffe ist Wasserglas zuerst eine Sicherung geworden.

4. Wasserglas findet Verwendung als Zusatz zu Seifen, weil die Zersetzung des Silikats ähnlich ist wie der Zerfall der Stearate und Oleate in dünner Lösung (vgl. bei Seife). In all diesen Fällen wird allmählich Alkali frei, und dieses bewirkt die Reinigung. Wasserglas allein wirkt durch die gleichzeitig entstehenden Ausscheidungen ungleich; aber als Zusatz ist es zu gebrauchen.

5. Die Form der aus Lösungen abgeschiedenen Kieselsäure ist, wie erwähnt die einer Gallerte, entsprechend derjenigen der Tonerde, und diese wirkt als Beize, indem sie Farbstoff aufsaugt und mit dem Faserstoff fest verbindet. Viele Färbungen, namentlich der Zellulose, werden wesentlich erleichtert, wenn die Faser durch Wasserglas »präpariert« ist. Wird nämlich die Farblösung schwach sauer, so entsteht Kieselsäure auf der Faser; sie vermittelt zwischen Zellulose und dem Farbstoff.

So haben schon die einfachsten Silikate mancherlei nützliche Verwendung.



Die zweite Gruppe der Silikate heißt:

II. Glas,

und zwar sind dies fast ohne Ausnahme Silikate von weniger einfacher Zusammensetzung. Sie enthalten fast immer zwei und mehr Metalle, deren chemischer Charakter verschieden ist.

Einer der einfachsten Fälle ist, daß in dem Silikat Natrium oder Kalium, also ein Alkalimetall, und außerdem Calcium, also ein chemisch verschiedenes Metall in Form von Polysilikat, vorhanden ist.

Polysilikate dieser Art sind in der Natur sehr verbreitet; doch kennt man kein natürlich vorkommendes Glas, also kein Doppelsilikat, welches gerade einem unserer Gläser, wie sie künstlich hergestellt werden, gleichkommt.

Da sich nun in ägyptischen Königsgräbern Glasgegenstände gefunden haben, welche ohne Zweifel mehrere tausend Jahre vor Christi Geburt dorthin gebracht wurden — namentlich viele Glasstücke, die als Spielmarken angesehen werden —, so steht zunächst fest, daß schon im Altertum Glas gemacht worden ist. Wenn man weiter fragt, wo denn im Altertum die Rohstoffe, die man für Glas nötig braucht, vorhanden waren, nämlich Soda, Kalk und Sand, so führt dies ebenfalls nach Ägypten. Kalk und Sand waren überall vorhanden, aber natürliche Soda, also Alkali gab es nur in Ägypten, wie bei Soda angegeben ist. Das ist für die Sache wesentlich, weil die ältesten Angaben über die Darstellung des Glases auf Soda Bezug nehmen.

Plinius insbesondere gibt an, daß phönizische Kaufleute am Ufer des Flusses Belus gelandet seien und sich ihr Mahl bereitet haben, indem sie die Kessel durch einige Stücke Soda stützten. Diese Soda sei mit dem Sande des Bodens zu Glas zusammengeschmolzen.

Die Hitze unter einem Kochkessel reicht zwar nicht aus, um Glas zu bilden. Aber man weiß genau, daß die Ägypter Tonwaren gemacht und hohe Temperaturen herzustellen verstanden haben.

Es spricht also alles dafür, daß in Ägypten Glas erfunden wurde, etwa dadurch, daß man Bergkristall schmelzen wollte, um Waffen oder Schmuck zu machen, und daß Kalk und Soda als Flußmittel benutzt wurden.

Dem entsprechend ist das Glas im einfachsten Falle Silikat von Calcium und Alkalimetallen, überhaupt von Alkalimetallen und anderen, im chemischen Sinne davon verschiedenen Metallen. So zusammengesetzte Silikate haben folgende

Eigenschaften. Sie sind bei leicht erreichbarer Temperatur gut schmelzbar und gehen langsam aus dem geschmolzenen Zustande in

den festen über. Zu der Schmelzbarkeit kommt infolgedessen die Formbarkeit; man kann dem geschmolzenen und allmählich wieder erstarrenden Glase jede beliebige Form geben.

Solche Silikate sind frei von der Neigung, zu kristallisieren; sie bleiben klar und nehmen keine selbständige Form an.

Polysilikate, die nur Alkalimetall, Calcium und Aluminium enthalten, sind farblos und durchsichtig. Erst das Vorhandensein anderer Metalle, z. B. des Eisens, bedingt die Farbe, die so häufig bemerkbar ist.

In dünnen Fäden erscheint das Glas weiß, wenn keine färbenden Metalle vorhanden sind; diese dünnen Fäden beweisen die Festigkeit des Glases, sogar eine gewisse Elastizität. Sie sind erstens sehr dünn zu ziehen, mit einem Durchmesser von 0,006—0,012 mm, und zweitens vollkommen biegsam wie Wolle.

In dieser und jeder anderen Form zeigt gutes Glas eine Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien, die lange vorhält im Vergleich mit Wasserglas. Erst bei sehr langer Dauer und bei ungewöhnlichen Verhältnissen tritt der Angriff zutage, den viele alte Glassachen zeigen, wenn sie der Luft und dem Wasser ausgesetzt waren.

Zum Beispiel zeigt dies ein aus sehr gutem Glase, und zwar aus zwei gleichen, sehr dünnen Platten zusammengesetzter, in der Sammlung des Berliner Technologischen Instituts befindlicher Teller, der angeblich altgriechisch ist, in charakteristischer Weise. Die Masse irisiert auf der Oberfläche, sie zeigt alle Farben des Regenbogens, weil sich dünne Häutchen allmählich ablösen und der Angriff ins Innere weitergeht. Dieser Angriff wird von der Feuchtigkeit ausgeübt, und zwar zunächst unter Mitwirkung der Kohlensäure der Luft.

In trockener Luft hält sich das richtig hergestellte Glas, wie das Beispiel alter Gläser in ägyptischen Gräbern beweist. Aber im Freien, überhaupt wenn Wasser und Kohlensäure zusammenwirken, tritt bei langer Dauer dieser Einwirkung die sogenannte Verwitterung ein.

Dieser Prozeß wurde schon bei dem aus Feldspat entstehenden Kali erwähnt und ist später, bei Kaolin, wieder aufzunehmen. Er besteht darin, daß die Silikate, welche mehrere Metalle enthalten, in lösliche und schwerlösliche Bestandteile zerfallen.

Im einfachsten Falle hat man:

$$\underset{\text{Calciumkaliumsilikat}}{(Si_2O_5K)_2Ca} + \underset{\text{Kohlensäure}}{H_2CO_3} = \underset{\text{Calciumsilikat}}{(Si_2O_5H)_2Ca} + \underset{\text{Kaliumkarbonat.}}{CO_3K_2}$$

Die Alkalien gehen langsam in Lösung, während wasserhaltiges Calciumsilikat zurückbleibt. Dadurch wird das Glas undurchsichtig und verliert allmählich an Zusammenhang.

Bei höherer Temperatur hat Wasser allein, auch ohne Kohlen-

säure, diese Wirkung, natürlich erst nach langer Dauer. Das sieht man an Wasserstandsgläsern der Dampfkessel und in entsprechenden Fällen; sie werden matt oder bekommen sogar Rinnen. Es gibt also ungünstige Bedingungen.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen sind nicht allein die Atmosphärilien, sondern auch heißes Wasser, ja sogar verdünnte Säuren und Alkalien ohne Einfluß. Nur Fluorwasserstoff wirkt sofort auf Glas ein, andere Säuren, auch Alkalien, erst sehr langsam.

Zeigt sich nun eine Einwirkung der Atmosphärilien in kürzerer Zeit oder in auffallendem Maße, so ist dies ein Beweis, daß das Glas nicht die richtigen Mengenverhältnisse der Metalle, vielmehr zu viel Alkali enthält und sich dadurch in seinem Verhalten dem Wasserglas nähert, matt wird oder sogar abbröckelt. Andererseits hat ein Überwiegen des Calciums in dem Polysilikat auch seine Folgen: das Glas wird schwer schmelzbar und spröde.

Die Zusammensetzung sogenannter Normalgläser ist diejenige von Trisilikaten der Alkalien und des Calciums. Sie entspricht ungefähr der Formel

$$K_2(Na_2)CaSi_6O_{14}$$ [1]),

d. h. wir haben Trisilikat der Alkalien und Trisilikat des Calciums im Verhältnis 1 : 1. Bei diesen Normalgläsern kann das Verhältnis etwas anders sein, ohne Schädigung der Eigenschaften, so daß man die Sache allgemeiner ausdrückt durch die Formel:

$$x(R'_2Si_3O_7),\ y(R''Si_3O_7)$$

und hinzufügt, daß $x : y$ nicht gerade gleich 1 : 1 zu sein braucht. Es kann sich bis $x : y = 5 : 7$ verschieben.

Dabei ist zunächst angenommen, daß R' gleich Kalium oder Natrium, R'' gleich Calcium ist. Außerdem kann als einwertiges Metall Thallium in Betracht kommen. Als zweiwertige Metalle spielen Blei, Barium und Zink wesentliche Rollen, mit anderen Mengenverhältnissen.

Also erhalten wir: $R' = K$, Na, (Tl).

$R'' =$ Ca, Pb (Ba, Zn).

Unwesentlich, aber häufig vorhanden sind Aluminium, Eisen usw.

Im ganzen gilt natürlich solche Zusammenstellung der Elemente bei einem amorphen Stoffe wie Glas nur als allgemeiner Ausdruck, der niemals mit der Strenge einer chemischen Formel zutrifft.

Neben der Kieselsäure ist zuweilen Borsäure in geringerer oder größerer Menge als Bestandteil der Gläser vorhanden.

---

[1]) $K_2(Na_2)$ bedeutet: Kalium oder Natrium.



In welcher Weise die Eigenschaften der Gläser von der chemischen Zusammensetzung abhängen, hat sich besonders bei dem Thermometerglas herausgestellt.

Gläser, welche Kalium und Natrium enthalten, ziehen sich, wenn sie einmal auf 100° oder mehr erwärmt wurden, äußerst langsam wieder zusammen, so daß der Hohlraum eines Thermometers zunächst größer bleibt, als er ursprünglich war. Der Nullpunkt wird also nicht richtig von dem Quecksilber bezeichnet. Die Differenzen sind zwar klein, aber doch so, daß sie bei Fiebermessungen wesentlich sind.

Deshalb mußte ein besonderes Thermometerglas gemacht werden, und zwar hat sich ergeben, daß die Zusammenziehung bald und richtig erfolgt, wenn das Glas nur ein Alkalimetall, also nur Kalium oder nur Natrium enthält.

Diese Abnormität stimmt mit derjenigen des Schmelzpunktes bei den einfachsten Silikaten; auch da war Wasserglas, welches Kalium und Natrium enthält, merklich leichter schmelzbar als diejenigen, die nur ein Metall enthalten.

Ein zweites Beispiel ist folgendes, bei dem das Verhalten bei rascher Erhitzung in Betracht kommt. Nach Einführung des Auerschen Gasglühlichts mußte ein besonderes Glas für Lampenzylinder gemacht werden, nämlich ein für Temperaturunterschiede wenig empfindliches, weil die meisten gebräuchlichen Zylinder beim Erglühen der sogenannten Glühstrümpfe zersprangen.

Im ganzen ist also zu sagen: obwohl man Normalgläser hat, die eine gewisse Vorstellung von dem Mengenverhältnis der wichtigsten Bestandteile geben, bleibt das Wort Glas ein Sammelbegriff, der ziemlich verschiedene Dinge bezeichnet, und zwar ist die Verschiedenheit schon lange nicht mehr etwas Zufälliges. Sie wird mit Rücksicht auf diesen oder jenen Verwendungszweck absichtlich bewirkt. Die bei den Eigenschaften vorangestellte Schmelzbarkeit z. B. wird größer oder kleiner gemacht, je nach dem Gebrauchszweck, und es wurde schon angegeben, daß ein Glas für den gewöhnlichen Gebrauch zu schwer schmilzt, wenn es eine von der Formel erheblich abweichende Menge von Calcium enthält.

Ebenso wie Calcium in größerer Menge, so machen Magnesium und Aluminium das Glas strengflüssig. Leichter schmelzbar dagegen wird es durch Blei, auch durch Wismut und durch Borsäure. Während dies ohne Färbung erfolgt, wirken Eisen und Mangan ebenfalls in dem Sinne, daß das Glas leichter flüssig wird, sie geben aber immer dem Polysilikat eine Farbe, wie später noch zu erörtern ist.

Das spezifische Gewicht und die optischen Eigenschaften werden besonders durch Blei und durch Thallium verändert.

Calciumalkaliglas ist das leichteste, und zwar hat es das spezifische Gewicht von 2,3—2,4; aluminiumhaltiges und eisenhaltiges ist in der Regel etwas schwerer; große Unterschiede aber werden hauptsächlich durch Blei und Thallium bewirkt, so daß man mit Gläsern, die diese Metalle enthalten, zum spezifischen Gewicht von 6,3 kommt. Zugleich verändern diese beiden Metalle die optischen Eigenschaften. Das bleihaltige Polysilikat hat im allgemeinen viel mehr Glanz als Calciumalkalisilikat. Dies in Verbindung mit der Schleifbarkeit des Bleiglases bedingt dessen allgemeine Verwendung für Dekorationszwecke. Auch erhöhen Blei und Thallium den Brechungsexponenten des Glases bedeutend. Während Calciumalkaligläser den Exponenten des Bergkristalls 1,5 (auf den luftleeren Raum bezogen) gerade noch erreichen, kommt man mit Blei- und Thalliumalkalisilikaten viel weiter, nämlich bis zu 1,962 (Bleisilikatglas von Schott) bzw. 1,96 (Thalliumglas von Lamy). Damit wird jedoch der Diamant noch lange nicht erreicht, denn dieser hat den Brechungsexponenten 2,506.

Alle gut hergestellten Gläser sind in hohem Grade undurchlässig für Gase. Z. B. hat G. Quinke 17 Jahre lang Kohlensäure und Wasserstoff unter Druck von 44—120 Atmosphären in Gläsern ohne Verlust gehalten. Was »gut hergestellt« bedeutet, ist später zu erörtern: Temperatur bei der Darstellung, Dauer der Abkühlung usw. sind auf die physikalische Beschaffenheit des Glases von großem Einfluß.

Die chemische Untersuchung des Glases ist im allgemeinen diejenige der Silikate. Die meisten der in Betracht kommenden schweren Metalle verraten sich durch die Farbe, Blei aber nicht. Dieses wiederum ist qualitativ zu erkennen, weil Bleiglas beim Glühen nach einiger Zeit schwarz wird. Die Schwärzung verschwindet wieder, wenn man einen Salpeterkristall auf der geschwärzten Stelle schmilzt.

Nächst der chemischen Untersuchung sind physikalische Proben auch hier unentbehrlich, wie wir an Beispielen noch sehen werden. Sie beziehen sich auf Härte, spezifisches Gewicht, optische Eigenschaften usw.

Nach dieser Zusammenstellung der wesentlichen Eigenschaften kommen wir zu der Darstellung. An die Darstellung schließt sich die Formgebung und die Färbung bzw. Veredelung der hergestellten Massen und Gebrauchsformen. Es ist daher von vornherein zu betonen, daß für die verschiedenen Zwecke ganz verschiedene Sorten hergestellt werden.

Viele davon sind auf den ersten Blick so ähnlich, daß eine Ver-

wechselung leicht ist. Im ganzen haben sich die Unterschiede durch neuerdings gemachte Beobachtungen verschärft, und man weiß die Darstellung dem Zwecke anzupassen. Immerhin bleibt auf diesem Gebiete noch viel zu tun. Es werden auch immer höhere und bestimmtere Anforderungen an die Beschaffenheit der für verschiedene Zwecke erforderlichen Glasarten gestellt, so daß die Darstellung erst im allgemeinen zu beschreiben und dann auf Besonderheiten Rücksicht zu nehmen ist. Daraus ergeben sich die Abschnitte. Wesentlich handelt es sich um folgende, deutlich verschiedene Glassorten:

1. Kaliumcalciumsilikat, Kristallglas, vollkommen farblos, strengflüssig, durch chemische Beständigkeit ausgezeichnet. Es wird besonders in mäßig abgekühltem Zustande durch Blasen usw. zu »Hohlglas« geformt.
2. Natriumcalciumsilikat; in dickeren Schichten bläulichgrün gefärbt, weil immer Spuren von Eisen durch Natriumsulfat usw. hineinkommen. Schon bei »Sulfat« verriet sich der Eisengehalt durch die gelbe Farbe, die beim Glühen auftritt. Das Glas ist weniger strengflüssig und weniger beständig. Auch die Art der Verarbeitung ist eine andere. Es wird gegossen, d. h. in vollkommen flüssigem Zustande verarbeitet.
3. Zwischen diesen beiden erkennbar verschiedenen Glassorten stehen natürlich solche von mittlerer Zusammensetzung, Kalium und Natrium enthaltend. Sie haben demgemäß mittlere Eigenschaften, und zwar weniger bestimmte, so daß sie für schon erwähnte Zwecke auszuschalten sind. Namentlich sind aber folgende Glassorten davon zu unterscheiden.
4. Aluminiumcalciumalkaliglas, welches für die gewöhnlichen Flaschen dient und färbende Metalloxyde, besonders Eisen und Mangan, in größerer Menge enthält.
5. Kaliumbleiglas, ausgezeichnet durch Glanz und Lichtbrechung, d. i. z. B.: a) Flintglas für optische Zwecke, zuweilen auch Borsäure und Baryt enthaltend, b) Straß, die Grundlage der künstlichen Edelsteine. Dazu gehört auch Thalliumglas; es ist ein Thalliumbleisilikat mit hohem Brechungsvermögen.
6. Absichtlich gefärbte Gläser und Kunstgläser der verschiedensten Art.

Für alle sind die wichtigsten Rohstoffe folgende:

1. Kieselsäureanhydrid; es kommt in Form von Sand, Quarz oder Feuerstein zur Verwendung. Sand und Quarz pflegt man, um sie mürbe zu machen, auszuglühen; die anderen sind zu zerkleinern.

Für farbloses Glas muß natürlich die Kieselsäue frei von Eisen usw. sein. Wenn das Eisen, wie häufig der Fall, mechanisch als Oxyd

beigemengt ist, so kann man durch Waschen mit Salzsäure reinigen. Ferner ist zur Reinigung der Kieselsäure Schlämmen oft von Bedeutung, weil sich schwere Beimengungen als untere Schicht absetzen und organische Stoffe obenauf schwimmen. Der Schlämmprozeß wird bei Porzellan noch näher erläutert werden.

Für geringere Glassorten nimmt man mit Vorliebe einen Sand, der Mergel oder Ton enthält, weil dieser leicht schmilzt. Natürlich kommt dann Aluminium in die Schmelze, und ist gewöhnlich eine Färbung durch Eisen oder Mangan in den Kauf zu nehmen. Auch Borsäure erhöht die Schmelzbarkeit der Masse.

2. Alkalien werden von Kieselsäureanhydrid bei Schmelzhitze aufgenommen, und zwar nicht nur aus Karbonaten, sondern auch aus Sulfiten. Es kommt also nicht nur Soda und Pottasche zur Verwendung, sondern viel Natriumsulfat, obwohl dieses als solches nicht zersetzt wird, mit Kohle. Im einfachsten Falle hat man unter Reduktion des Sulfats zu Sulfit:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Kieselsäure}}{SiO_2} = \underset{\text{Natriumsilikat}}{Na_2SiO_3} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Dabei ist zweierlei zu bemerken. Erstens darf die Menge des Kohlenstoffs nicht zu groß sein, weil sonst Schwefelnatrium, Na_2S, gebildet und das Glas dunkel wird: auf 100 Teile trockenes Sulfat kommen nur 8—9 Teile Kohle. Ferner enthalten bei solchem Betriebe, der meist ein großer ist, die Gase der Schmelzöfen viel Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd.

3. Kalk findet in der Regel als Kreide oder Kalkstein oder Marmor Verwendung; er gibt also auch Kohlensäure ab. Wo Calciumsilikat (Wollastonit) zur Verfügung steht, z. B. in Böhmen, ist dies ein vortrefflicher Zusatz. Die Bildung des Doppelsilikats erfolgt in der Schmelze in allen Fällen.

Infolge etwaiger Unreinigkeiten der Kalksalze entstehen natürlich ebenfalls Gläser, die gefärbt sind und Aluminium enthalten, weil durch die Materialien Ton hineingebracht wird.

4. Blei wird als Oxyd oder Karbonat und besonders als Mennige verwendet. Letztere hat allgemein den Vorzug, weil Bleioxyd durch mancherlei Vorgänge reduziert werden kann; nur muß Mennige frei von Eisen und Mangan sein. Denn bei den bleihaltigen, zur Dekoration oder für optische Zwecke dienenden Gläsern ist die Farblosigkeit meistens wesentlich.

In gewisser Weise kann man die Glasmasse auch reinigen, und zwar beim Schmelzen.

Als »Reinigungsmittel« dient z. B. Manganhyperoxyd, also Braun-

stein seit ältester Zeit; daher der Name Pyrolusit von πῦρ, Feuer, und λούω, waschen. Dabei könnte Oxydation mitwirken, indem Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird, so daß statt der grünen Farbe des Oxyduls nur eine schwach gelbliche des zum Teil abgeschiedenen, in geringer Menge in das Silikat aufgenommenen Oxyds erscheint. Richtiger ist wohl, optische Wirkung anzunehmen; Mangansilikat ist violett und hebt als Komplementärfarbe den gelblichen Ton auf, den das Glas etwa erhalten könnte, z. B. eine schwache Wirkung von Schwefelnatrium.

Ähnliches wird durch Selen- und Didymsalze bewirkt. Braunstein dient außerdem, wie Eisenoxyd, um Flaschenglas nach Bedarf und Gewohnheit dunkel zu färben.

Von dem Zusatz der arsenigen Säure, der früher allgemein war, kann jetzt Abstand genommen werden. Das Schwefeldioxyd aber will seiner Menge nach ebenso kontrolliert sein wie beim Betriebe der Schwefelsäurefabriken: sonst treten Schädigungen der Vegetation in der Umgegend ein.

Dadurch sind die Rohstoffe gegeben für die Hauptglassorten. Es wird also noch abgesehen von Kunstprodukten, z. B. dem gefärbten Glase, weil für dieses noch besondere Zusätze in Betracht kommen.

Die vier ersten Glassorten sind es, welche für die großen Betriebe der Scheibenfabrikation, der Flaschen- und Trinkglasherstellung usw. dienen. Für diese sind die Rohstoffe leicht zu beschaffen.

Weit schwieriger ist es, für die Mengenverhältnisse der Rohstoffe leitende Gesichtspunkte anzugeben. Sucht man zunächst aus der Zusammensetzung der besten Erzeugnisse Rückschlüsse zu ziehen auf die anzuwendenden Mengen der Rohstoffe, so ergeben schon diese Analysen große Verschiedenheiten.

Auch in den Calciumalkalisilikaten einfachster Zusammensetzung fehlen andere Bestandteile nicht ganz. Man kann aber annehmen, daß Aluminium oder Eisen aus Verunreinigungen der Rohstoffe herstammen, ohne auf die Konstitution des Silikats wesentlichen Einfluß zu haben. Doch sieht man schon hieraus, daß die für Normalglas gegebene Formel sich nicht etwa mit Notwendigkeit aus den Analysen ergibt, sondern nur das allgemeine Bild ist, welches die Summe unserer Erfahrungen veranschaulicht.

Jene Formel lehrt erstens, daß in gutem Glase etwa 1 Atom Calcium auf 2 Atome Alkalimetall kommt, also 9,6 % Natrium auf 8,4 % Calcium; sodann, daß die Kieselsäure in Form einer höheren Anhydrosäure vorhanden ist und Silizium selbst etwa 30 % ausmacht.

Zur Bildung der höheren Anhydrosäure ist Zeit erforderlich; man muß nicht nur zusammenschmelzen, sondern die Masse lange Zeit

hindurch geschmolzen halten. Bei diesem Schmelzen, das meist mit Gasentwicklung bei hoher Temperatur vor sich geht, werden nun die Alkalien in merklicher Weise verflüchtigt. Deshalb muß man mehr Alkali zusetzen, als sich nach der Formel berechnet.

	Z. B. ergibt die Berechnung		Wirklich verwendet werden	
Kieselsäureanhydrid	100	Teile	100	Teile,
Natriumsulfat . .	36	«	38	«
Kohlenstoff . . .	1,5	«	2,5	«
Calciumkarbonat .	37	«	37	«

Dies entspricht einem Alkaliverlust von 6 %. Bei mancher Ofeneinrichtung kann der Verlust aber auch 10 % betragen; also muß man noch mehr verwenden. Dies kann nur durch Vorversuche entschieden werden.

Auch für die übrigen Zusätze sind keine allgemeinen Regeln zu geben.

Ein Satz für braunes Flaschenglas besteht z. B. aus gewöhnlichem, gelbem Sand, Kalk meistens als Karbonat, Natriumsulfat und Holzkohle als Hauptbestandteilen. Dazu kommt Manganhyperoxyd (Braunstein), Eisenoxyd (Rückstände anderer Betriebe) und viel Glasbrocken der gleichen Masse, damit man immer die gleiche Farbe erzielt.

Auch das gewöhnliche Flaschenglas muß gleichmäßig beschaffen sein. Es wird, wie alle derartigen Dinge, nach Probe geliefert, und man würde glauben, Ausschußware zu bekommen, wenn es verschieden aussähe. Man macht es außerdem absichtlich dunkel, d. h. von gleichmäßig brauner Farbe, weil helle Flaschen für Getränke nicht gern genommen werden. Es besteht die Ansicht — ob mit Recht oder Unrecht, sei dahin gestellt —, daß Bier und Wein in hellen Flaschen durch Licht angegriffen werden. Also ist die Färbung im allgemeinen schon hier üblich.

Die Mengenverhältnisse, die für diesen oder jenen Zweck passen und dann natürlich immer einzuhalten sind, müssen also durch Vorversuche ermittelt werden.

Im übrigen ist das Gemenge der trockenen Rohstoffe nicht allein

1. zu einer Schmelze zu vereinigen, sondern es handelt sich
2. um das Verhalten der Schmelze bei der hohen Temperatur, die erforderlich ist, in längerer Zeit, und
3. um das Verhalten der Schmelze beim Abkühlen.

Schon der Übergang solcher Gemenge in den Zustand des klaren flüssigen Glases ist weder einfach noch schnell. Die Temperatur, welche zur Bildung des Silikats von verwickelter Zusammensetzung erforderlich ist, schätzt man auf 1200—1250°. Dabei entstehen die

Polysilikate als eine Masse, die wie dicker Zuckersaft fließt. Sie ist aber nicht sofort durchsichtig und klar. Ungelöste Massen, sogenannte »Glasgallen«, bleiben übrig, und Gase (Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd oder Bestandteile der Luft) werden von der zähflüssigen Schmelze eingeschlossen.

Wollte man also die Masse in diesem Zustande, wenn Gallen und Gase darin verteilt sind, erstarren lassen, so würde man ganz Unbrauchbares erhalten. Die Konsistenz des Zuckersaftes gestattet aber die Ausscheidung fester und gasförmiger Stoffe, wenn man nur die nötige Zeit läßt und nachhilft.

Den stattfindenden Vorgang nennt man die »Läuterung«. Für diesen Vorgang ist also die Temperatur von 1200° lange zu erhalten, so daß im ganzen diese Temperatur, die schon für den Schmelzprozeß erforderlich ist, in den Glasöfen herzustellen und stundenlang zu erhalten ist.

Bei solcher Konsistenz und Temperatur treten die Gase aus. Ferner kann man die Abscheidung der Gallen bewirken, weil sie schwerer sind. Der Grundsatz, auf welchem die Trennung der Glasmasse von den Nebenstoffen beruht, ist demnach wieder auf die Benutzung der Verschiedenheit des spezifischen Gewichts zurückzuführen.

Diese Trennung wird begünstigt, wenn man die Masse etwas bewegt. Man darf aber nicht an Rührvorrichtungen oder dergleichen denken, weil diese wieder alles vermengen würden. Die zur Trennung mitwirkende Bewegung besteht vielmehr darin, daß die Masse in Fluß gebracht wird, namentlich dadurch, daß man sie über eine Erhöhung, eine sogenannte Brücke fließen läßt.

Daraus erklären sich die Einrichtungen der Schmelzgefäße und Schmelzöfen.

In diesem für die Läuterung herzustellenden und einige Zeit zu erhaltenden Zustande kann das Glas zwar gegossen, aber nicht durch Blasen und Pressen verarbeitet werden, weil es zu flüssig ist. Dafür ist eine wesentlich niedrigere Temperatur, Rotglut, d. i. 700—800°, am passendsten. Bei Rotglut ist die Schmelze noch ganz dehnbar und plastisch, zwei Stücke verbinden sich völlig miteinander, man kann dünne Fäden ziehen usw. Also ist eine zweite Temperatur für die gewöhnliche Verarbeitung einzuhalten. Auch die Verarbeitung erfordert ihre nicht unbedeutende Zeit.

Gar zu lange dürfen aber die hohen Temperaturen nicht währen, weil gutes, fertig gebildetes Glas seine Durchsichtigkeit verliert, wenn es zu lange hohen Temperaturen ausgesetzt bleibt; es wird zum Teil kristallinisch und bildet eine Masse, die unter dem Namen »Réaumurs Porzellan« bekannt ist, es »entglast«.



Diese Art der Entglasung ist im wesentlichen eine Kristallisation. Wenn übermäßig lange oder hoch erhitzt wird, gruppieren sich in der Flüssigkeit die Moleküle zu — wahrscheinlich verschiedenartigen — Kristallgruppen. Das Ganze wird undurchsichtig und ändert seine Eigenschaften. Man sieht also, daß Kristallbildung, so schätzenswert sie in anderem Zusammenhange ist, hier einen Fehler bedeutet.

Endlich, d. h. nach richtigem Schmelzen und Läutern folgt die Formgebung und dann eine planmäßige Abkühlung. Dazu werden die geformten Gegenstände zunächst in einen auf 300° erwärmten Raum gebracht. Diese dritte Temperatur ist diejenige des »Kühlraums«. Wenn dies nicht geschieht, wird das Glas spröde.

Das Verhalten spröder Stoffe wurde schon bei dem Eisen als ein ungünstiges bezeichnet. Sie leisten unter Umständen starken Widerstand, aber wenn sie nachgeben, entstehen lauter kleine Stücke. Das läßt sich beim Glase zeigen, und zwar an Glaskörpern, welche mit der Temperatur von 700—800° in Wasser gefallen, also plötzlich abgekühlt sind. Man kann sie, obwohl eine feine Spitze daran entstanden ist, hart auf den Tisch werfen. Diese Spitze ist auch nicht leicht abzubrechen. Aber wenn durch Abbrechen der Zusammenhalt aufgehoben wird, so zerfällt das Ganze mit Geräusch zu losem Pulver. Sie haben eine harte Schale, aber keinen inneren Zusammenhang, weil die Schale zu groß für den Inhalt ist.

Eine ähnliche Erscheinung bieten die »Bologneser Flaschen«, die man beim Aufblasen stark in der Luft hin und her bewegt hat, so daß sie äußerlich schneller erkalteten als gewöhnlich, während die innere Partie davon unberührt blieb. Auch sie kann man ohne Schaden auf den Boden werfen; aber sie zerspringen, wenn man sie im Innern ritzt, z. B. mit einem Feuerstein.

Es wird dadurch bewiesen, daß auch die unrichtige Kühlung vermieden werden muß. Denn es kommen dadurch »Fehler« zustande, die sich nicht immer sogleich zu erkennen geben. Es ist aber klar, daß jede dadurch bezeichnete Vernachlässigung ihre Folgen hat, die häufig erst spät oder zufällig zutage treten. Eine Scheibe z. B., die aus solchem Betriebe hervorgegangen ist, wird verändert, wenn einmal plötzliche Erschütterung eintritt und sie dadurch an ihrer empfindlichen Seite angegriffen wird. Sie bekommt dann feine Haarrisse, und wenn die Ungleichheit im Innern groß ist, zerfällt sie vollständig.

Es handelt sich also bei der Glasfabrikation nicht bloß um Herstellung einer hohen Temperatur, sondern um Herstellung verschiedener Temperaturen und um Einhaltung dieser Temperaturen während beliebig langer Zeit. Dazu reicht das Mittel, welches beim Phosphor

benutzt wurde, der elektrische Ofen, nicht aus. Man kommt auf das schon bei dem Eisenhochofen und bei der Stahlbereitung nach Siemens angedeutete Verfahren der Gasheizung zurück. Diese hat bei der Glasfabrikation eine besondere Ausbildung erfahren, weil man mit langer Dauer zu rechnen hat. Schmelzen und Läutern dauert viele Stunden, Abkühlen bei 300° sogar tagelang. Dabei ist nun auch kontinuierliche Arbeit eingeführt, d. h. es sind einzelne Abteilungen des Glasofens

dauernd auf etwa . . . . 1200°
andere auf etwa . . . . 700—800°
wieder andere zum Kühlen auf etwa . 300°

zu erhalten.

In Anbetracht dieser Verhältnisse ist bei der Glasbereitung nichts wichtiger als Temperatur und Einrichtung von Schmelz- und Kühlöfen.

Die Ofeneinrichtungen bleiben ferner von hervorragender Bedeutung auf dem ganzen Gebiete der Silikate. Daher sind hier die Grundsätze, nach welchen man eine rationelle Feuerung anlegt und durch Verbrennung von Kohlen oder Koks hohe Temperaturen erzeugt, zu erläutern.

Wenn Kohlen auf einem Roste brennen, so beobachtet man zweierlei:

1. Glühen fester Körper,
2. Brennen von Gasen und Dämpfen.

Der feste Körper, welcher glüht, ist immer Kohlenstoff; die Gase und Dämpfe sind hauptsächlich Kohlenstoffverbindungen, aber verschieden, wie gleich näher zu erörtern ist.

Beide Vorgänge geben Wärme; im ganzen verläuft aber die Verbrennung zu unregelmäßig, als daß man beide Vorgänge vollständig ausnutzen könnte. Man muß sich wesentlich an den einen oder an den anderen halten.

Rückt man den zu heizenden Gegenstand recht nahe an den glühenden Kohlenstoff — was zunächst das richtige zu sein scheint —, so gehen viel Gase an diesem zu heizenden Gegenstand vorbei, ohne richtig zur Wirkung zu kommen. Daraus erklären sich besondere Vorkommnisse, z. B. Kohlenoxydvergiftungen. Sie sind die Folge mangelhaft eingerichteter oder schlecht geleiteter Feuerungen. Unverbranntes Kohlenoxyd tritt in den Raum und übt seine schädliche Wirkung, statt zu verbrennen und Wärme zu erzeugen.

Ferner brennen diese Gase häufig an einer ganz anderen Stelle, wenn dort Luft zutritt und die Entzündungstemperatur gegeben ist. Man sieht die Flamme noch über den Öfen, wie bei dem Eisenhoch-

ofen hervorgehoben wurde, und dies hat dazu geführt, die sogenannten Gichtgase oben zu sammeln und unten wieder zuzuführen.

Das Gewöhnliche ist — abgesehen von diesen besonderen Fällen —, daß die Gase von einer Feuerung in einen langen Kanal treten, welcher sie zum Schornstein führt. Sie werden dabei vollständig abgekühlt und entzünden sich nicht mehr, wenn sie an die Luft treten.

Man weiß aber schon lange, daß sie brennen können, und daß sie viel Wärme zu liefern imstande sind. In Zahlen ausgedrückt hat man folgendes:

1 kg Steinkohlen liefert durchschnittlich 8000 Kalorien. Die Untersuchung unverbrannter Gase, die von mangelhaften Feuerungen zum Schornstein abziehen, hat ergeben, daß mit diesen viel Heizkraft verloren geht, daß oft 1 kg solcher Gase noch 5600 Kalorien liefert, wenn man es richtig benutzt.

Versucht man nun das Umgekehrte, d. h. trifft man die Einrichtung, daß die Verbrennungswärme der entstehenden Gase und Dämpfe vollständig ausgenutzt wird, so muß man auf die strahlende Wärme des auf dem Roste glühenden Kohlenstoffs verzichten, indem man den Gasen Raum gibt. Dazu konnte man sich viel schwerer entschließen, weil der Verlust von Wärme jedem klar ist. Man weiß aber nun, daß dieser Verlust ein verhältnismäßig geringer ist. Diese Erkenntnis hat die sogenannte Gasfeuerung zu allgemeiner Aufnahme gebracht.

Unter Gasfeuerung, wie sie in großen technischen Betrieben mit bestem Erfolge angewendet wird, versteht man also nicht die Benutzung fertigen, gereinigten Leuchtgases, sondern eine besondere Art der Heizung, bei welcher auf die strahlende Wärme des glühenden Kohlenstoffes verzichtet wird, während man die Verbrennungswärme der Gase vollständig ausnutzt, ja sogar die Temperatur der Verbrennung in gleich anzugebender Weise bedeutend steigert.

Diese Gasfeuerung kann mit jedem Brennmaterial betrieben werden: mit Holz, Braunkohlen, Steinkohlen und Koks. Sie erfordert gemauerte Schächte, in denen das Brennmaterial so verbrannt wird, daß alle entstehenden Gase gesammelt und benutzt werden.

Nach der Art des Brennstoffes sind aber diese entstehenden und zur Heizung dienenden Gase verschieden. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn man Koks verbrennt; denn diese bestehen nur aus Kohlenstoff und etwas Asche. Es entsteht daher nur ein einziges brennbares Gas: Kohlenoxyd.

Man wird nun zunächst einwenden, daß die Verbrennung darüber hinwegführen könnte, so daß gleich Kohlensäure entsteht. In der Tat ist das nicht der Fall, wenn die Kohlensäure in einer Koksfeuerung

immer wieder mit glühendem Kohlenstoff in Berührung kommt. Dann hat man den für die Gasfeuerung sehr wesentlichen Vorgang:

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd (brennbares Gas).}}{2\,CO}$$

Wenn dies also — durch die gleich näher anzugebende Einrichtung — bewirkt wird, so entsteht Kohlenoxyd in zweierlei Weise: erstens durch unvollständige Verbrennung und zweitens durch Reduktion von Kohlensäure. Etwas anders erscheint die Sache bei Benutzung von Holz, Steinkohle usw. für den gleichen Zweck. Denn diese enthalten Wasserstoff und Sauerstoff neben Kohlenstoff. Man erhält also nicht nur Kohlenoxyd als brennbares Gas, sondern daneben Methan oder andere Kohlenwasserstoffe, auch Wasserstoff. Schließlich aber kommt man auf das Kohlenoxyd als auf das Wesentliche bei dieser Feuerung zurück. Alles übrige erweist sich als unbedeutend.

Sobald man nun dazu übergeht, die beiden Vorgänge, die man in einem gewöhnlichen Ofen beobachtet, von einander zu trennen, wird die ganze Feuerung etwas anders, sowohl äußerlich, als auch dem Wesen nach.

Äußerlich hat die Gasfeuerung, d. h. die Benutzung der auf einem gewöhnlichen Herde durch Erglühen von Steinkohle usw. entwickelten brennbaren Gase den Vorzug, daß man den zu erhitzenden Gegenstand nicht über dem Herde anzubringen braucht, sondern die brennbaren Gase beliebig dahin leiten kann, wo man sie nötig hat. Damit verbindet sich, daß man den Gasstrom reguliert, also daß man den Heizeffekt stark oder schwach machen kann, je nachdem man viel oder wenig Gas verbrennt.

Dem Wesen nach stellt sich die Sache erst recht verändert dar. Man verzichtet auf die strahlende Wärme der auf gewöhnlichem Herde glühenden Steinkohle und muß deshalb suchen, den Hauptbrennwert in die Gase zu verlegen.

Dies geschieht zunächst dadurch, daß man möglichst viel Kohlenoxyd macht, überhaupt möglichst viel brennbare Gase und Dämpfe. Man leitet also erstens nur soviel Luft zu, als zur Unterhaltung des Glühens von Kohlenstoff erforderlich ist, und sorgt durch Lagerung der Kohlen dafür, daß alle Kohlensäure wieder mit glühendem Kohlenstoff in Berührung kommt, also reduziert wird; zweitens nimmt man die Mitwirkung des Wassers zu Hilfe und erhält durch glühenden Kohlenstoff Wasserstoff und Kohlenoxyd:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}$$



Dabei oxydiert sich ein Teil des Kohlenstoffes auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, was den Vorzug hat, daß die Gase nicht übermäßig durch den Stickstoff der Luft verdünnt werden.

Dieser Vorgang findet zwar bald sein Ende, weil viel Wasser die Verbrennung unterbricht, er ist aber unter allen Umständen mitzunehmen, weil Kohlenoxyd nur regelmäßig fortbrennt, wenn es feucht ist. Dies erklärt den allgemeinen, auf den ersten Blick widersinnigen Gebrauch, die zu verbrennenden Kohlen naß zu machen.

Also ist das erste die zweckmäßige Herstellung von regelmäßig brennenden Gasen. Dazu dienen die »Generatoren oder Gaserzeuger«, d. h. schachtförmige Brennräume, die eine regelmäßige Zuführung des Brennstoffs und ebenso regelmäßige Ableitung sämtlicher Gase gestatten.

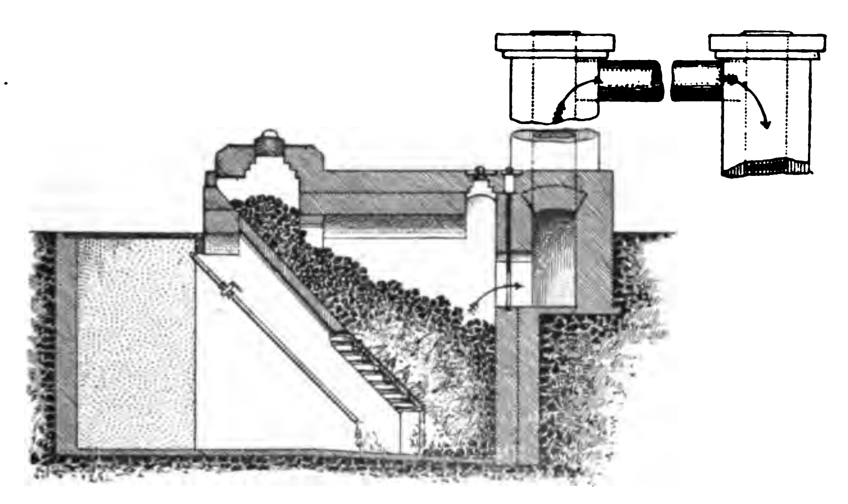


Fig. 80. Gaserzeugungsofen.

Sie sind im einfachsten Falle mit Klappen versehen, durch welche die Kohlen eingeschüttet werden. Sie haben auch wohl deutlich erkennbare Zuführung von Wasser (vgl. Figur 80).

Sonst aber führt man die Kohlen durch eine Schneckenvorrichtung in den besser abgeschlossenen Brennschacht und macht sie feucht, so daß immer Wasser in dem geringen, erforderlichen Maße zutritt. An Stelle der Kohlen treten häufig Koks.

Wenn nun die Generatorgase an einer ganz anderen Stelle entzündet und benutzt werden, so ist aus dieser veränderten Form der Feuerung klar zu ersehen, was von der Gesamtwärme, über die man verfügen kann, unbenutzt bleibt; es ist, wie schon oben gesagt, die strahlende Wärme des im Generator glühenden Kohlenstoffs.

Auf den ersten Blick erscheint dieser Betrieb als ein verschwenderischer. Er ist es in Wirklichkeit nicht, weil etwas Wesentliches hinzukommt, nämlich daß man die Heizkraft von Gasen bedeutend steigern kann, und zwar durch Mittel, die bei jedem Ofenbetriebe zur Verfügung stehen. Darin liegt das zweite Neue, und dies ergibt sich aus folgender Betrachtung. Wenn man das vom Generator kommende Gas durch einen langen Kanal leitet, so daß es kalt wird, und dann entzündet, so ist die Temperatur, welche bei der Verbrennung entsteht, lange nicht so hoch, als wenn man dasselbe Gas vorher auf 1000° erhitzt und dann verbrennt.

Die Verbrennungstemperatur wird aber noch größer, wenn man nicht allein das Gas, sondern auch die zum Verbrennen nötige Luft vorher auf 1000° — oder irgendeine höhere Temperatur — bringt und nun mit dem vorgewärmten Gase zusammenbringt. Jede Vorwärmung ist so gut wie kostenlos zu bewirken. Denn bei jeder gewöhnlichen Feuerung geht noch eine große Menge verloren, die bisher nicht erwähnt wurde und für den nun hervortretenden Zweck leicht zu benutzen ist.

Nehmen wir den einfachsten Fall: es verbrenne Kohlenoxyd. Dann haben wir:

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \text{Luft} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2}$$

Die Wärme, welche durch die Verbrennung entsteht, wird insofern nur sehr unvollständig ausgenutzt, als die Produkte der Verbrennung, Kohlensäure und Stickstoff, nicht kalt abziehen, sondern eine bedeutende Menge von Wärme entführen. Bei der Gasfeuerung wird nun die Wärme dieser Produkte der Verbrennung benutzt, um sowohl Luft als Generatorgas vorzuwärmen. Darin liegt die zweite Neuerung, und dadurch wird eine viel vollkommenere Ausnutzung der Gesamtwärme herbeigeführt, als früher in irgendeiner Weise möglich war.

Diese Vorheizung der Luft und des Generatorgases bewirkt man leicht in den »Regeneratoren» oder »Wärmespeichern«. Darunter versteht man große, zum Teil mit Backsteinen ausgesetzte Räume, welche durch die Hitze der Verbrennungsgase auf hohe Temperatur gebracht werden. Durch die Wärmespeicher läßt man sowohl das Generatorgas als auch die Luft durchgehen, bevor sie zusammentreten. Sie entzünden sich dann sofort, natürlich mit hoher Temperatur.

Die Anwendung dieser Grundsätze auf den vorliegenden Fall, d. h. auf das Schmelzen des Glassatzes, ergibt folgendes:

Generatorgas wird verbrannt und dient zum Schmelzen von Glassatz bei 1200°. Dann zieht nachher von dem Glasofen ein

Strom von Kohlensäure und Stickstoff ab, der beinahe 1200° hat, und der die Wärmespeicher auf eine Temperatur von über 1000° bringt.

Läßt man nun Generatorgas und Luft durch die Wärmespeicher gehen, bevor sie zusammentreten, so werden sie derartig vorgewärmt, daß man nachher sofort wieder die Höhe von 1200° erzielt und halten kann, da ja das Ganze regulierbar ist.

Natürlich werden die Wärmespeicher dadurch abgekühlt; man muß also wieder Kohlensäure und Stickstoff, die heißen Verbrennungsprodukte, zutreten lassen und immer wechseln. Deshalb hat man zwei

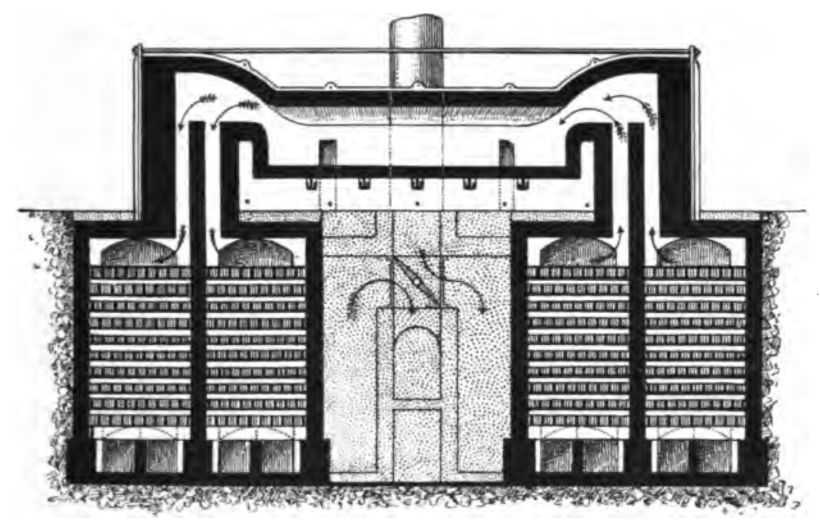


Fig. 81. Regenerativofen.

Systeme nebeneinander und Wechselklappen, durch welche den Gasen und der Luft die Wege angewiesen werden.

Auf der vorstehenden Zeichnung sieht man rechts und links unten je zwei Wärmespeicher. Rechts oben treten die vorgeheizten Gase und vorgeheizte Luft in den Schmelzraum, links oben ziehen Kohlensäure und Stickstoff ab. In der Mitte unten ist die Wechselklappe.

Im ganzen ergibt sich aus der vorstehenden Betrachtung, daß die Verschwendung beim Betriebe von Feuerungen an anderer Stelle liegt, als es anfangs schien.

Große Verschwendung von Wärme findet statt, wenn man die Gase, die von einer Feuerung abziehen, mit der ganzen Menge von Wärme, die sie enthalten, ins Freie treten läßt. Denn man kann diese

Wärme benutzen, um die Gase, die man erst verbrennen will, vorzuheizen; dann erzielt man bedeutende und regelmäßige Effekte.

Tut man dies, so ist auf die strahlende Wärme des Kohlenstoffs ohne Bedenken zu verzichten, wie es bei der Gasfeuerung geschieht. Deshalb ist diese Feuerung allen Betrieben angepaßt und viel im Gebrauch bei großen Betrieben.

Natürlich kann die Einrichtung auch in vielen Fällen so getroffen werden, daß die Heizgase unmittelbar von dem Schacht in die Feuerung treten. Dann braucht man diese nicht wieder anzuwärmen, sondern nur die Luft ist vorzuwärmen und mit den heißen Gasen zusammenzubringen.

Endlich würde eine bedeutende Verbesserung eintreten, wenn man statt der Luft Sauerstoff verwenden könnte. Denn die Verdünnung der Gase durch Stickstoff bedingt große Räume, weite Kanäle und Verluste von Wärme. Wir haben ja $^{2}/_{3}$ Stickstoff im Gase und $^{4}/_{5}$ Stickstoff in der Luft.

Nach dieser allgemeinen Darlegung der für Feuerungen geltenden Grundsätze bleibt folgendes über den gegenwärtigen Zustand zu sagen.

Im Betriebe der Glasfabriken gibt es noch, wie früher, Schmelzöfen mit gewöhnlicher Feuerung für kleinere, kunstvolle und besondere Arbeit. Für den großen allgemeinen Betrieb aber dient die Gasfeuerung hier wie auf anderen Gebieten.

Dabei hängen die Temperaturen, die man erzielt, in erster Linie von der Zusammensetzung der Gase ab, um so mehr, als man für diese Feuerung alle Arten von Brennstoffen, auch geringwertige, benutzen kann.

Die Hauptbestandteile sind Kohlenoxyd und Stickstoff der Luft. Daneben ist einerseits Wasserstoff, andererseits Kohlensäure gewöhnlich; zuweilen findet man Kohlenwasserstoffe und bei fehlerhaftem Gange der Arbeit Sauerstoff (aus der Luft). Z. B. hat man im Generatorgase aus Koks bei richtigem Gange:

Kohlenoxyd . .	33,5 %
Stickstoff . . .	64,2 %
Wasserstoff. . .	1,5 %
Kohlensäure . .	0,8 %

Ein solches Gas entwickelt pro Gewichtseinheit 758 Kalorien, während reines Kohlenoxyd bei Verbrennung zu Kohlensäure 2440 Kalorien liefert. Es ist eben stark verdünntes Kohlenoxyd.

Die Steigerung des Effekts durch die Vorwärmung des Generatorgases ist also wesentlich.

Die Gasanalyse hat in diesem Zusammenhange allgemeinere Bedeutung erlangt und deshalb eine besondere Form angenommen. Man stellt immer fest, wieviel Kohlenoxyd und Kohlensäure vorhanden ist, sowie ob Sauerstoff fehlerhaften Gang anzeigt. Dies ist in einfacher Weise möglich mit dem Orsatschen Apparat[1]), welcher hat:

A. ein graduiertes Sammelrohr, in welchem ein bestimmtes Volumen der Gase durch Ansaugen aufgenommen wird, nachdem man die Luft verdrängt hat; ferner sind drei Absorptionsröhren für Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff angebracht, und zwar geschieht dies durch Zutretenlassen des Gases, bis keine Verminderung mehr stattfindet durch

B. 1. Kupferoxydulammoniak. Dabei hat man Kupferdraht in den feinen Absorptionsröhren, um die Lösung gesättigt zu halten, und bindet Kohlenoxyd;
   2. Kalilauge: sie bindet Kohlensäure;
   3. alkalische Lösung von Pyrogallussäure: sie bindet Sauerstoff.

Nachdem die drei wesentlichen Bestandteile völlig absorbiert sind, bleibt hauptsächlich Stickstoff übrig. Dieser kann nun weiter untersucht werden, und davon hängt es ab, ob Gasanalysen in sonst üblicher Art angeschlossen werden.

Hierbei ist indessen zu bemerken, daß die Kohlenwasserstoffe in diesem Zusammenhange wenig Wert haben, weil sie leicht zersetzt werden, und daß auch der Wasserstoff nur untergeordnete Bedeutung hat. Das Wesentliche der Generatorgase bleibt das Kohlenoxyd.

Die hierdurch kurz bezeichnete Art der Untersuchung findet auch sonst auf Fabrikgase ihre Anwendung. Z. B. stellt man im Schwefelsäurebetriebe fest, wieviel Sauerstoff in den aus der Kammer tretenden Gasen vorhanden ist, und regelt danach den Zutritt der Luft. Wenn nur ein einziges Gas zu untersuchen ist, dient die auf gleichem Prinzip beruhende Bürette von Bunte.

Gase dieser Art, die zu einem Dritteil aus Kohlenoxyd bestehen, kann man nicht ohne Gefahr in die Wohnungen einleiten und dem allgemeinen Verkehr übergeben. Dazu sind sie zu giftig. Aber im Fabrikbetriebe, wo sie nur einen bestimmten Weg zu gehen haben und einem bestimmten Zweck dienen, haben sie große Bedeutung.

Es bleibt also gewöhnliches, im Hausgebrauche befindliches Leuchtgas und Generatorgas zu unterscheiden. Im ganzen gibt es verschiedene, für Leucht- und Heizzwecke dienende Gase. Leuchtgas aus

[1]) Vgl. Post, Technische Analyse, S. 245.

Steinkohlen, Generatorgas, Fettgas für Beleuchtung, Acetylen, Wassergas für Heizung, karburierte Gase für Beleuchtung usw.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen stellt sich die Praxis der Glasfabrikation wie folgt dar.

Bei kleinerem Betriebe findet man als Schmelzgefäße sogenannte »Häfen« oder »Wannen«, und zwar noch häufig in Öfen mit direkter Feuerung, einfachem Luftzutritt, Aschenfall usw. Bei Holzfeuerung können die Schmelzgefäße offen sein; bei Steinkohlenfeuerung entsteht aber so viel Ruß, daß man die schmelzende Masse in der langen Zeit,

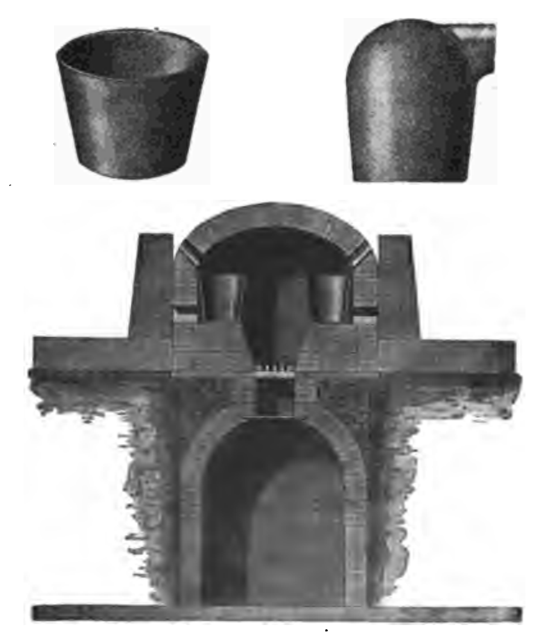


Fig. 82. Glasofen mit Häfen.

die erforderlich ist, dagegen schützen muß. Dann also finden die sogenannten »Haubenhäfen« Anwendung.

Auf der Zeichnung sieht man offene und Haubenhäfen, ihre Stellung im Ofen und die Arbeitsöffnungen, welche darauf hinführen (vgl. Figur 82).

Außerdem gibt es Häfen mit Scheidewand, die nicht bis auf den Boden geht.

Diese bringen die einfachste Form des Hilfsmittels zur Ausscheidung der Glasgallen zur Anschauung. Die schmelzende Masse muß von einer Abteilung zur anderen fließen. Dabei bleiben die schwereren,

nicht in die Schmelze übergegangenen Nebenstoffe zurück. Auch gehen die Gase unten schwerer durch.

Immer muß man erstens die Temperatur von 1200° hervorbringen und »halten«, zweitens die Temperatur »ablassen« bis auf 800°, um weiterarbeiten zu können; es ist also beständiger Wechsel nötig.

Alles dies geschieht besser in einem mit Gasfeuerung betriebenen Ofen, welcher in verschiedene Abteilungen zerfällt, und durch welchen die Glasmasse wandert. Diese Abteilungen sind den verschiedenen Vorgängen angepaßt und werden immer auf den dafür geeigneten Temperaturen erhalten.

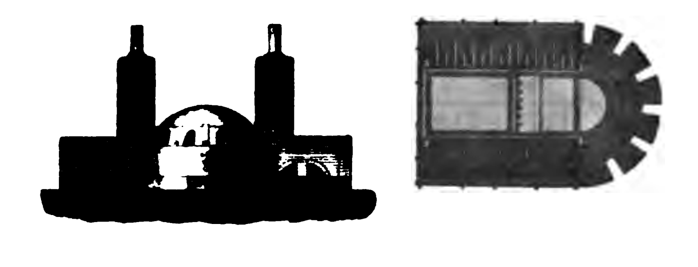




Fig. 83. Wannenofen für Glas.

Man hat nebeneinander in der Durchschnittszeichnung rechts oben:

A. Schmelzraum }
B. Läuterungsraum } mit 1200° links,
C. Arbeitsraum mit 800° rechts,

alle drei so bemessen, daß die Masse nicht zu lange darin verbleiben muß.

Der Schmelzraum, in welchen die Rohstoffe eingetragen werden, bleibt fortwährend auf der Temperatur von etwa 1200°, weil durch Schlitze des Mauerwerks von der einen Seite Generatorgase, von der anderen Seite Luft, beide stark vorgeheizt, zutreten und über dem wannenförmigen Raum den Verbrennungsvorgang unterhalten (vgl. Figur 83).

Dasselbe findet über dem Läuterungsraum statt, und unter beiden Räumen liegen die zum Vorheizen von Gas und Luft erforderlichen Wärmespeicher (untere Zeichnung). Zwischen Schmelzraum und Läuterungsraum ist eine niedrige Scheidewand, welche die Hauptmenge der Glasgallen zurückhält. Die schon ziemlich klare Masse fließt dann über eine Brücke und gibt dort auch die Hauptmenge der eingeschlossenen Gase ab.

In dieser Einrichtung und darin, daß man die Masse fließen läßt — aus einer Abteilung in die andere —, liegt das dem Betriebe angepaßte Hilfsmittel für die Trennung. Denn es handelt sich auch hierbei darum, zu trennen: feste Massen, sogenannte Gallen, flüssige Masse, Glas, und Gase, Stickstoff der Luft, Schwefeldioxyd usw.

Der »Arbeitsraum« endlich hat keine unmittelbare Heizung wie die beiden erstgenannten Räume; er wird nur mittelbar durch die strahlende Hitze der ersteren und durch die Hitze der zufließenden Glasmasse auf der erforderlichen Temperatur von 7—800° erhalten. Er hat eine größere Zahl geräumiger, über der Wanne angebrachter Öffnungen, durch welche die vor den Ofen hintretenden Arbeiter brauchbare, geschmolzene Glasmasse entnehmen.

Vor den Arbeitsöffnungen können auch in der Schmelze schwimmende Schamottringe angebracht sein, welche den Glasgallen den Zutritt zu der Arbeitsstelle unmöglich machen, so daß der Arbeiter aus dem Inneren der Ringe geläutertes Glas zu entnehmen vermag.

Die Öffnungen erkennt man am deutlichsten auf der links oben stehenden Zeichnung, während die beiden anderen Zeichnungen den Zusammenhang der Abteilungen des Ofens und die Wärmespeicher veranschaulichen.

Die bei Rotglut stattfindende Verarbeitung führt dann zu Hohlglas durch Blasen und entsprechende Hilfsmittel. Die so verarbeiteten Glasarten sind hauptsächlich Kaliglas und Flaschenglas, d. h. durch Eisen usw. gefärbtes Glas.

Zur Formgebung dienen einfache, aber wichtige Instrumente: erstens die »Pfeife« oder das Blasrohr, eine 1,5—1,8 m lange Röhre aus Schmiedeeisen, mit glattem, im Munde leicht zu drehenden Mundstück und kleinem Wulst am Ende, wo das Gas anhaften soll. Über diese Röhre kann ein hölzerner Griff geschoben werden, wenn sie warm wird.

Außerdem hat man Scheren, Hefteisen, Formen und sogenannte Marbel, auch Motzen genannt, d. h. Stücke Holz oder Metall mit runden Vertiefungen, in denen man die an der Pfeife befindliche Glasmasse abrunden kann, wenn die Marbel feucht sind.

Die Hauptsache bei dieser Arbeit ist, daß man die richtige Menge

an die Pfeife bringt. Ferner ergeben sich bei größeren Objekten gewisse Abschnitte.

Die einfachen Formen, welche von jeher im Gebrauch sind, namentlich für eckige Gegenstände, haben allmählich solche Verbesserungen erfahren, daß sie für Flaschen — auch für starke, sogenannte Champagnerflaschen — völlig ausreichen. Sie sind aus Gußeisen hergestellt, und zwar so, daß man sie leicht auf- und zuklappen kann.

Der Arbeiter bläst also die Flaschenform ungefähr, indem er beim Aufblasen etwas schwenkt und im angefeuchteten Marbel dreht. Dann geht er an die halb aufgeklappte Form, führt das Arbeitsstück hinein, klappt die Form, die am Boden steht, mit dem Fuß zu und erzielt so die Formung der Flasche. Dazu gehört auch schon die übliche Erhebung im Boden der Flasche sowie etwa aufzupressende Schrift, welche in der Form vertieft angebracht ist.

Ebenso reichen die Formen als Hilfsmittel für Gläser und andere Gegenstände einfacher Art aus.

Flaschen, die dem gewöhnlichen Gebrauch dienen, sind in solcher Zahl erforderlich, daß die Mundbläserei mit der Pfeife nicht genügt. Die Hütten der Aktien-Gesellschaft vorm. Fr. Siemens stellen jährlich 65000000 Flaschen her. Obwohl dabei Hunderte von Glasbläsern beschäftigt sind, kann diesen doch nur ein Teil der Arbeit zugemutet werden. Sie blasen die aufgenommene Glasmasse nur eben auf. Das weitere Aufblasen des so entstandenen »Külbchens« wird durch Preßluft besorgt, nachdem man die Pfeifen vertikal in die dazu hergerichteten Ständer eingehängt hat.

Bei weniger einfachen Formen ergibt sich aber bald die Notwendigkeit, mit dem Arbeitsstück, an welchem nacheinander mehreres anzubringen ist, an die heiße Arbeitsöffnung des Ofens zurückzugehen und es von neuem weich zu machen. Neben der Maschinenbläserei ist also die Mundbläserei in Verbindung mit der Geschicklichkeit des einzelnen nicht zu entbehren.

Im allgemeinen ergibt sich keine besondere Schwierigkeit, solange die zu verarbeitende Masse klein ist. Wenige Beispiele genügen, um die Wirkung der Hilfsmittel, welche dabei in Betracht kommen, klarzumachen.

Glasröhren entstehen aus der zunächst als Hohlkugel aufgeblasenen Masse. Der Glasbläser hält diese Hohlkugel an seinem Blasrohr, während sein Hilfsarbeiter ein Eisen an der anderen Seite anheftet und zieht, indem er sich regelmäßig, aber doch schnell entfernt. Bei stärkeren Röhren muß der Bläser dabei weiterblasen; auch muß während

des Ziehens gedreht werden. Abgeplattete Formen werden erhalten, wenn man nach dem Aufblasen die Luft anzieht, solange das Glas noch weich ist. So entstehen Uhrgläser jeder Größe, nicht nur für Taschenuhren, sondern auch großer Dimension, für Hausuhren.

Kelchartige Erweiterungen sind zustande zu bringen, indem man erweichte Röhren mit feuchten Holzstäben an einer Seite erweitert. Dies ist ein wichtiges Mittel. Nachher wird ein Fuß angesetzt, um ein Kelchglas entstehen zu lassen usw.

Die Glasbläserei benutzt also, wie man sieht gewisse, nicht unwesentliche Hilfsmittel. Eigentliche Schwierigkeiten treten bei dieser Art der Arbeit erst ein, wenn es sich um Formung größerer Massen handelt. Schon bei der Herstellung von Fensterscheiben gewöhnlicher Art ist es nötig, viele Arbeiten nacheinander vorzunehmen und zu diesem Zwecke wiederholt mit den an der Pfeife haftenden Glasmassen an den Ofen zu gehen, um diese Massen, die halbfertig sind, wieder zu erweichen und weiter zu verarbeiten.

Man muß also nach einem festen Plane vorgehen, wie es z. B. geschieht bei der Herstellung des sogenannten Walzenglases.

Zunächst muß man bei solcher Arbeit eine größere Menge Glasmasse an die Pfeife bringen, mehr, als die nachher in der fertigen Scheibe verbleibende ist; denn es gibt Abfall. Eine Masse von 2 kg ist kaum genügend; man kann bis zu 7 kg an der Pfeife aufnehmen, aber das gelingt natürlich nicht mit einem Male.

Wiederholt wird mit der Pfeife in die Arbeitsöffnung hineingefahren und immer wieder etwas geblasen, damit sich die Öffnung nicht verstopft, ferner auf dem Marbel abgerundet. Auch muß das Ganze weich bleiben, und man darf keine Luftblasen zwischen die nacheinander aufgenommenen Massen bringen.

Die ganze Masse bringt man durch Aufblasen, Wiederanheizen und weiteres Blasen unter Drehen in die Form eines hohlen Sphäroids.

Das einfache Mittel, dessen man sich bedient, um von der durch Aufblasen der Glasmasse zunächst entstehenden Kugelform zu der Form eines Sphäroids und einer Walze zu kommen, ist Schwenken der Masse, während sie weich ist, und während geblasen wird. Es muß aber, da man ein großes Arbeitsstück an der Pfeife hat, der nötige Raum vorhanden sein.

Der Arbeiter steht also auf einer Brücke und schwenkt kräftig in die Tiefe neben ihm sowie nach oben. Dieses Mittel führt, wenn es richtig angewendet wird, zur Bildung von ovalem Sphäroid und einer Walze.

Natürlich muß man aber wiederholt an die heiße Arbeitsöffnung des Ofens gehen, um die Masse weich zu erhalten. Die richtig ge-

formte, hohle Walze wird dann nur an einer kleinen Stelle wieder erweicht und rasch aufgeblasen. Nun kann man die aufgeblasene Seite vorsichtig vor der heißen Arbeitsöffnung erweichen und allmählich durch Aufbiegen in Zylinderform bringen, oder man sprengt diese Seite so weit ab, daß man ein Stück von gleichmäßiger Walzenform zurückbehält.

Jedenfalls hat das Absprengen an der Seite, die im Glase dick und ungleich ist, zu erfolgen, und zwar geschieht dies in besonderer Weise. Man legt die Walze in einen Ring aus Eisendraht, welcher rotglühend gemacht ist, so daß das Glas nur an der abzusprengenden Stelle sehr heiß wird. Dann wird schnell Wasser, und zwar tropfenweise, auf diese Stellen gebracht und dadurch abgesprengt.

In ähnlicher Weise wird durch Aufsprengen der Zylinder »geöffnet« und muß dann gestreckt werden.

Dies geschieht in einem »Streckofen«, der auf die zum Erweichen nötige Temperatur gebracht ist und ebene große Steinplatten enthält, auf welche man Gips oder dergleichen streut, um das Anhaften zu verhindern, und die Glaswalzen legt. Jede derselben ist dann in dem Grade, wie sie erweicht, in die Form einer möglichst ebenen Platte überzuführen. Dabei kommt wieder das bei der Kelchform schon erwähnte Hilfsmittel, die feuchten Holzstäbe, in Anwendung. Trockene Stäbe würden ankohlen oder ankleben. Viel Wasser würde sprengen, aber feuchtes Holz ist anwendbar.

Man kann sich also die Zeit nehmen, ruhig mit dem sogenannten Plättholz auseinanderzubiegen und glatt zu machen. Die so hergestellten Scheiben kommen dann in einen besonderen Kühlofen, wo sie ganz langsam erkalten.

Auf diese Weise gelangt man zu den Scheiben, welche dem gewöhnlichen Hausbedarf genügen. Man kann bis zu 1,5 m lange und 1 m breite Platten ohne Schwierigkeit gewinnen, so daß noch ganz ansehnliche Scheiben zu den geblasenen gehören.

Ob dies der Fall ist, läßt sich leicht erkennen. Geblasene Scheiben lassen die Linien eines dahinterliegenden Gegenstandes nicht unverändert. Denn es hängt mit dem Verfahren der Darstellung zusammen, daß diese Scheiben nicht überall gleich dick sind, und daß sie keine ganz planparallele Flächen haben.

Namentlich der letztere Umstand bewirkt, daß die Linien eines hinter der Scheibe liegenden Gebäudes nicht ganz richtig erscheinen, sondern etwas verzogen sind.

Diese mit dem Blasen und dem Plätten, also mit der ganzen Art der Arbeit zusammenhängenden Mängel sind zwar in manchen Fällen

ohne Bedeutung, aber durchaus nicht immer. Dazu kommt, daß man schwer über die angegebenen Größenverhältnisse hinausgehen kann.

Die Schwierigkeit, weiterzugehen, liegt nicht sowohl in dem Blasen, als in der wiederholten Handhabung und Wiederanheizung größerer Massen von Glas an der Pfeife oder ähnlichen Instrumenten.

Was das Blasen betrifft, so kann man, wie erwähnt, Luftdruckapparate zu Hilfe nehmen, wenn die Kraft der Lungen nicht mehr ausreicht, und die gewöhnlichen Säureballons liefern den Beweis, daß man recht große, kugelartig geformte Behälter zu blasen vermag, wenn die Regelmäßigkeit der Form nicht gerade wichtig dabei ist.

Aber die wiederholte Anheizung solcher Formen erfordert übertrieben große Arbeitsöffnungen mit starker Wärmestrahlung an den Öfen, und die Handhabung der halbweichen, wieder erstarrenden Glaskörper macht um so größere Schwierigkeiten, je größer dieselben sind. Sie ist durch Maschinen nicht zu besorgen.

Demnach sind zwei Anforderungen durch dieses Verfahren, d. h. durch Blasen, mit allen erwähnten Hilfsmitteln nicht zu erfüllen:

1. die Herstellung von Glasscheiben, welche vollkommen planparallel und überall gleich in der Stärke sind;
2. die Bewältigung von Glasmassen, welche für Platten von besonderer Größe erforderlich sind. Dies ist um so weniger durchführbar, als die Platte wegen der Haltbarkeit um so dicker sein muß, je größer sie wird.

Beide Forderungen erfüllt man durch »Gießen«. Da die Anforderung großer Scheiben mit planparallelen Flächen zuerst bei den Spiegeln auftrat, heißt das gegossene Glas vielfach »Spiegelglas«, obwohl es auch anders gebraucht wird.

Beim Gießen wird viel mehr Masse auf einmal verarbeitet als beim Blasen; z. B. 300 kg für einen Guß. Ferner gießt man diese Massen, wenn sie dünnflüssig, also viel heißer als die zum Blasen benutzten Massen sind. Demgemäß sind auch die für beide Zwecke benutzten Glassorten verschieden. Zum Blasen dient Kaliglas und naturfarbiges Flaschenglas. Das gegossene Glas dagegen ist ein leicht zu schmelzendes Natronglas. Es wird dargestellt, indem man Kalk, Kieselsäure, Natriumsulfat und Kohle zusammenschmilzt. Dabei findet der bei den Natriumverbindungen hervorgehobene große Verbrauch von Sulfat statt.

Die Produktion von Spiegelglas in Deutschland wird auf 800000 qm geschätzt. Davon kommen große Mengen zur Ausfuhr, besonders nach Amerika.



Bei dem Schmelzprozeß findet eine Reduktion des Sulfats und Entwicklung von Schwefeldioxyd statt, was bei solchen Massen etwas ausmacht:

$$SiO_2 + Na_2SO_4 + C = SiO_3Na_2 + CO + SO_2$$

Kieselsäure Natriumsulfat Kohlenstoff kieselsaures Natron Kohlenoxyd Schwefeldioxyd.

Dann erfolgt die Aufnahme des Calciums usw.

Die aus solchem Satz hergestellte Schmelze wird zunächst in besondere Wannen übergeschöpft, so daß man die für einen Guß passende Menge, z. B. 300 kg , abmißt. Diese Menge bedarf dann wieder einer Läuterung, weil Luftblasen hineingekommen sind.

Wenn man sich durch Proben überzeugt hat, daß die Masse den richtigen Flüssigkeitsgrad hat, wird solche Wanne mittels Krahnvorrichtung aus dem Ofen gehoben, schwebend über den Gießtisch gebracht und mit einem Male entleert.

Der Gießtisch besteht im wesentlichen aus einer großen, z. B. 4 m langen, 2,5 m breiten Platte aus Kupfer oder Bronze. Sie muß völlig eben und glatt poliert sein, dabei so stark, daß sie sich durch die Hitze nicht wirft (bei obigen Maßen 27 Tonnen). Auf der Platte liegen an den beiden langen Rändern zwei metallene Leisten, deren Dicke die Stärke der zu gießenden Glasplatte bestimmt.

Über diese Leisten geht sofort nach dem Entleeren der Wanne eine schwere Metallwalze, die das Ganze gleichmäßig auswalzt. Alle Metallteile werden natürlich stark angewärmt, ehe man die flüssige Glasmasse aufbringt, und dann auf Rollen vor den Ofen hinbewegt.

Den ganzen Apparat sieht man in der nachstehenden Figur 84.

Nachdem die Walze ihren Weg vollendet hat, biegt man mit eisernen Instrumenten die eine Kante auf, um eine Handhabe zu bekommen. Sobald dann die Platte erstarrt ist, wird sie abgehoben und in den Kühlofen geschoben, wo sie mehrere Tage bleibt. Dann erst beginnt die weitere, nicht unbedeutende Arbeit.

Fast nie gelingt der Guß ganz ohne Fehler. Dies ist mit ein Grund, weshalb man nicht Platten von jedesmaliger Gebrauchsgröße, sondern die größtmöglichen gießt, die nachher zerschnitten werden, so daß die fehlerhaften Stellen ausfallen. Die unregelmäßigen Ränder werden zunächst abgeschnitten und dann gleichmäßige Stücke hergestellt, die auf beiden Seiten zu schleifen sind.

Das gegossene Glas ist nämlich auf der Plattenseite ziemlich glatt, die von der Walze berührte Seite zeigt aber wellige Rauheit, abgesehen von besonderen Fehlern. Daher erfolgt zuerst ein »Rauhschleifen«, indem man je zwei Glastafeln mit den rauhen Seiten gegeneinander einspannt, Sand und Wasser hinzubringt und reibende, schleifende Bewegung längere Zeit unterhält.

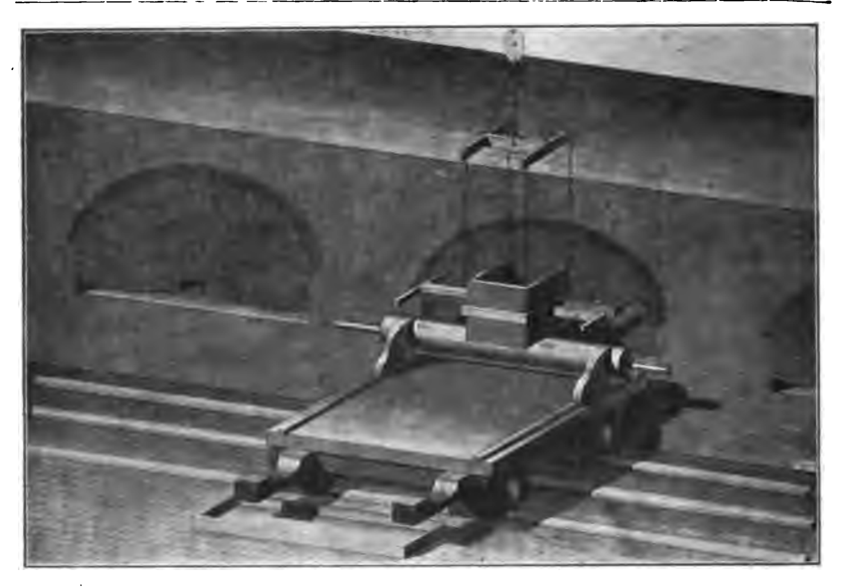


Fig. 84. Gießtisch für Glas.

Dazu dienen z. B. die sogenannten »Fliegrahmen«, ziemlich schwere, eiserne Rahmen, in welche man kleinere Platten einspannt, um dieselben auf größeren, als Unterlage eingespannten Platten in drehende und schiebende Bewegung zu setzen. Erst wenn dieser Rauhschliff so weit gegangen ist, daß keine großen Unebenheiten mehr vorhanden sind, erfolgt, ebenfalls mit Hilfe von Sand, das »Klarschleifen« und endlich das »Polieren« mit einer Einrichtung wie beim Rauhschleifen, aber unter Anwendung von harten Schleifmitteln, mit Wasser.

Namentlich dient dazu der auf der Insel Naxos im griechischen Archipelagus gefundene Schmirgel, d. i. eine Tonerde von korundartiger Härte. Derselbe ist vorher fein zu mahlen und zu schlämmen. Außerdem wird Eisenoxyd, durch Kalzinieren von Eisenvitriol erhalten, viel benutzt.

Den Schleifapparat sieht man auf Figur 85.

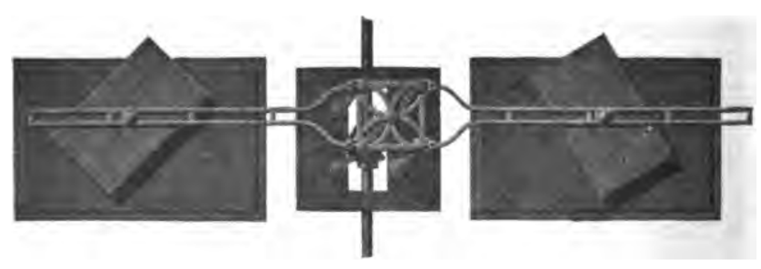


Fig. 85. Schleifapparat für Glas.

Im ganzen geht bei dieser umständlichen Zurichtung beinahe die Häfte der gegossenen Glasmasse ab, und zwar in Form unbrauchbaren Schleifpulvers. Von einem 32 kg schweren Rohglas bleiben etwa 17 kg übrig in Form eines 7 mm starken, 1 qm großen Spiegelglases.

Aus diesem Grunde behält das Blasen der Scheiben als ein weniger mit Verlust verbundenes Verfahren seine Bedeutung. Auch bei der Walzenarbeit muß man ja viel abschneiden; aber diese Abschnitte gehen als »Glasbrocken« wieder in den Ofen und bleiben brauchbar.

Der kostspieligeren Darstellung entspricht nun eine größere Gleichmäßigkeit der gegossenen und geschliffenen Scheiben. Da man zweimal geläutert hat — erst wie gewöhnlich beim Schmelzen, dann nach Überfüllen in die einzelnen Wannen —, so sind Glasgallen und Luftblasen entfernt. Da ferner die Platte aus einer viel stärkeren herausgeschliffen wurde, so ist sie mit planparallelen Flächen versehen und verzieht die Linien der Gegenstände nicht, wie die durch Blasen, Strecken und Plätten hergestellten. Dieser Umstand hat besonders für Spiegel seine Bedeutung.

»Spiegelfabrikation« ist ein viel bearbeitetes, aber nicht abgeschlossenes Kapitel. Spiegel hat es schon vor langer Zeit gegeben. Natürlich wünschten die Damen des Altertums sich zu spiegeln; die römischen Jünglinge haben sich sogar rasiert — mit sorgfältig ausgewählten und passend hergerichteten Glasscherben.

Die Spiegel des Altertums, wie sie z. B. in Pompeji gefunden wurden, sind meistens Bronzeplatten, die glatt poliert waren und immer nachpoliert werden mußten. Weiße Farbe hat man diesen Metallspiegeln durch Einlegen von Metallfolien oder von Amalgam zu geben gewußt.

So geschieht es heute noch in China und Japan. Dort ist es allgemein üblich, eine weiße Legierung (1—2 Teile Zinn und 1 Teil Quecksilber, also ein Amalgam) auf Bronzeplatten aufzutragen und so Spiegel zu machen [1]). Glas ist demnach für diese Sache nicht unbedingt erforderlich.

Schon die Römer haben aber ausnahmsweise Glas dafür verwendet. Z. B. ist auf der Saalburg ein antiker Glasspiegel gefunden worden, d. h. ein farbloses Glas mit abgeschliffener Oberfläche, welches mit Goldfolie hinterlegt ist. Andere derartige Objekte sind mit Bleifolien hinterlegt [2]).

---

[1]) Vgl. Rein, Japan II, S. 533.

[2]) Vgl. Wiener Monatshefte für Chemie 1910 S. 781.

Bei uns hat man sich völlig daran gewöhnt, Glas für Spiegel zu verwenden, und wählt nun als Hintergrund ein Metall oder Amalgam von möglichst weißer Farbe. Natürlich ist es dabei wesentlich, daß die Glasplatte vollkommen planparallel ist und die Linien des zu spiegelnden Gegenstandes nicht verändert. Ferner fragt es sich, ob das Amalgam- oder Metall ohne Einschluß fremder Körper mit dem Glase zu verbinden ist. Dies geschieht bei den Amalgamspiegeln in folgender Weise.

Die Glasplatte wird mechanisch gereinigt und mit Alkali von allem Fett befreit. Dann wird eine entsprechende, etwas größere Zinnfolie, feines geschlagenes Blatt aus möglichst reinem Zinn (98 % Zinn enthaltend), auf dem mit der Wasserwage eben gestellten »Belegstein» glatt ausgebreitet und allmählich mit so viel Quecksilber übergossen, als durch Adhäsion daran haftet.

In diese Quecksilberschicht schiebt man die vollkommen gereinigte Platte, indem man jede Luftblase vermeidet.

Nachher wird durch Beschweren mit Gewichten die Hauptmenge des Quecksilbers bald entfernt. Dann wird allmählich gehoben und nach und nach das überschüssige Quecksilber in einzelnen Tropfen zum Ablaufen gebracht, was mindestens acht Tage dauert. Endlich wird die Platte abgehoben.

Auf eine Platte von 1 qm kommen 25—30 kg Quecksilber, und schließlich bleiben darauf etwa 5 g eines chemisch sehr beständigen, durch helle Farbe ausgezeichneten Amalgams, welches etwa 23 % Zinn und 77 % Quecksilber enthält. Natürlich erfüllt sich dabei der ganze Raum mit Quecksilberdämpfen, was auf die Dauer von den Arbeitern empfunden wird. Sie bekommen Speichelfluß und andere Krankheitserscheinungen.

Es steht also mit dieser Arbeit etwa so wie mit der Herstellung von Zündwaren, welche weißen Phosphor enthalten. Man muß sie aufgeben, wenn es nicht möglich ist, die Schädlichkeit dabei zu vermeiden.

Obwohl die Spiegel allen Anforderungen entsprechen, ist es bei uns so weit, daß nur noch kleine Betriebe auf Bestellung diese Art der Arbeit ausführen.

Schon J. Liebig hat sich eingehend damit beschäftigt, etwas Ähnliches an die Stelle zu setzen. In der Tat kann man das Glas mit einer spiegelnden Schicht metallischen Silbers überziehen, wenn man anwendet:

1. ammoniakalisches Silbernitrat in Lösung,
2. Milchzucker mit Alkali zur Reduktion oder andere Reduktionsmittel. Jetzt dient gewöhnlich Silbernitrat und Weinsäure dazu.

Solches Verfahren hat keinerlei sanitäre Bedenken. Außerdem hat das Silberverfahren den Vorzug, für gebogene Flächen ebensogut zu passen wie für glatte, — andererseits aber große Schattenseiten.

Der metallische Niederschlag, der aus einer Lösung entsteht, schließt natürlich etwas fremde Stoffe ein, und dies genügt, um den Angriff durch die Atmosphärilien einzuleiten; auch wird Silber durch Schwefelverbindungen, namentlich durch Schwefelwasserstoff angegriffen.

Alle Silbergegenstände verändern sich daher so, daß man sie von Zeit zu Zeit putzen muß; der Silberspiegel wird unansehnlich, wenn er der Luft bewohnter Räume ausgesetzt ist, während Amalgam unverändert bleibt. Auch die Seeluft wirkt ein, weil sie Chlornatrium mitführt. Für Seestädte sind daher solche Spiegel nicht voll anerkannt. Für überseeische Transporte setzt man die Silberspiegel in Zinkkästen, welche verlötet werden.

Um diesen Veränderungen vorzubeugen, hat schon Liebig galvanische Überkupferung angeordnet. Jetzt werden meistens Lacküberzüge zum Schutze angebracht. In beiden Fällen kommt es darauf an, daß die Überzüge nicht abblättern oder Risse bekommen. Sonst leitet sich der Angriff in der Luft enthaltener Stoffe allmählich, aber deutlich ein. Man bemerkt größere Flecke oder lauter kleine Punkte, die unwirksam sind und sich allmählich vergrößern, so daß ein Sternenhimmel entgegenleuchtet.

Die größere Beständigkeit ist also zunächst ein unbestreitbarer Vorzug des Zinnamalgams gegenüber dem aus wässeriger Lösung abgeschiedenen Silber. Dazu kommt, daß die Bilder, welche beide Arten von Spiegeln geben, nicht gleich sind. Was dies betrifft, so sind die Linien des Bildes von seiner Farbe zu unterscheiden.

Die Linien eines Gegenstandes werden von dem Spiegel richtig wiedergegeben, wenn das Metall oder Amalgam gut reflektiert, und wenn die Glasplatte vollkommen planparallel ist.

Mit der Farbe ist es etwas anderes. Namentlich Farben, die wenig von Weiß abweichen, die Farbe des Elfenbeins, der Seide und auch diejenige der menschlichen Haut, werden durch manchen Spiegel auffallend verändert. Sie erhalten einen grünlichen Farbenton. Auch unsere Fingernägel nehmen den Ausdruck der abgestorbenen an, wenn man sie in solchem Spiegel ansieht. Daraus ergibt sich, daß ein Spiegel über unsere Gesichtsfarbe nicht unbedingt die Wahrheit sagt, sondern schmeicheln und beleidigen kann. Der Abnehmer und namentlich die Abnehmerin zieht das erstere vor; deshalb haben verschiedene Spiegel nicht gleichen Wert.

Die Sache ist nicht immer so ungünstig, wie hierdurch bezeichnet

ist; aber Amalgam und Silber sind stets von verschiedener Wirkung. Das erstere kann man gegen das Licht halten, wie man will: es zeigt seinen silberhellen Farbenton immer. Das Silber aber, in so dünner Schicht, erscheint, wenn man es gegen die Sonne hält, geradezu blau, immer bläulich oder gelblich, je nachdem man die eine oder die andere Seite betrachtet. Der Silberbelag läßt also blaue Strahlen durch und reflektiert das Licht mit gelblichem Tone. Deshalb ist das Bild des Silberspiegels nicht ganz so angenehm, wie das des Amalgamspiegels.

Nun gibt es ja andere Metalle, die wie Silber aus der Lösung zu reduzieren sind. Versucht man dies aber, so findet man, daß die Farbenunterschiede noch größer werden.

Platinspiegel werden zuweilen hergestellt, indem man das Platin nicht unter und hinter dem Glase, sondern auf dem Glase sich abscheiden läßt, in folgender Weise.

Platinchlorid, welches 100 g Platin enthält, wird mit 1400 g eines ätherischen Öles, welches beim Erhitzen das Metall reduziert und selbst ohne Rückstand verbrennt, zusammen verrieben. Dies ist gewöhnlich Lavendelöl, und zwar bedeutet das angegebene Verhältnis einen großen Überschuß, der allmählich durch Dekantieren entfernt wird. Nachher wird noch etwas Bleiborat, welches beim Schmelzen die Masse verbindet, zugesetzt und nochmals sorgfältig vermengt. Dann wird die Masse mit dem Pinsel aufgetragen und durch Erhitzen das Platin als Metall reduziert.

Dies hat ebensowenig wie die Goldabscheidung sanitäre Einflüsse.

Die Reduktion des Goldes geschieht, entsprechend derjenigen des Silbers, durch Stärkezucker in alkalischer Lösung, und zwar hinter dem Glase. Das Platin sowohl wie namentlich das Gold zeigt aber ganz deutlich die Färbung des Bildes.

Die Goldschicht hinter Glas läßt ebenso deutlich grüne Strahlen durch, wie die möglichst dünn ausgewalzte Goldplatte selbst. Die Folge davon ist eine rötliche Färbung des Bildes. Bei Spiegelung in Platin oder Gold denkt man an Abstammung von Negern oder rothäutigen Indianern.

Aus dem Ganzen geht hervor, daß die Amalgamspiegel für die richtige Farbenwiedergabe vorzuziehen sind.

Dabei ist aber das geschilderte Verfahren der Darstellung so ungesund, daß sie aus diesem Grunde allmählich von den Aufsichtsbehörden verboten wird.

Von diesem Gesichtspunkte aus hat es ein Interesse, festzustellen, daß es andere Methoden der Befestigung gibt, als die für Amalgam in der Spiegelfabrikation bei uns gebräuchliche ist. Zunächst ist zu er-



innern, daß die Japaner dasselbe Amalgam, welches man bei uns benutzt, auf Bronzeplatten in anderer Weise anbringen, indem sie auf Glas verzichten. Ebenso ist bei Platin das Glas Nebensache. Aber auch wenn man Glas für Spiegel behalten will, was ja unbedingt seine Vorzüge hat, findet man sich nicht einfach beschränkt auf die geschilderte Art der Befestigung des Amalgams.

Hinter Glas werden ja mancherlei Stoffe zu dekorativen Zwecken angebracht, und dabei kommen andere Verfahren der Befestigung in Gebrauch, die vielleicht auch für Amalgam passen könnten.

Darauf beruht z. B. die Nachahmung von Perlen. Die sogenannten Wachsperlen sind kleine Glaskugeln, die man im Innern mit der aus den Schuppen der Weißfische hergestellten sogenannten Perlenessenz, d. h. einer Suspension von Schuppen, überzogen hat. Die Befestigung dieser Schicht am Glase geschieht durch Eingießen von Wachs.

Zuerst werden die Schuppen der Weißfische, d. h. die ganz feinen, mit bloßem Auge nicht mehr unterscheidbaren, die man durch Dekantieren, Waschen mit Alkohol usw. ausgesondert hat, in Verbindung mit einem Klebstoff in die Glaskugel gegossen, so daß eine dünne Schicht vorläufig haftet. Dann wird Wachs nachgegossen und dadurch die wirkliche Befestigung erzielt.

Schließlich ist aber die Täuschung doch sehr leicht zu erkennen; die Glaskugel gibt bald nach und zeigt ihren Inhalt, während die echte Perle hart ist, massiv aus Calciumkarbonat gefügt, mit geringen Einschlüssen, die den eigentümlichen Glanz geben.

Da diese Einschlüsse, welche die Perle etwas grau, rosa usw. erscheinen lassen, mit dem Calciumkarbonat von einem Tier, nämlich von der Perlmuschel, Meleagris margaritifera, abgesondert werden, so mögen sie wohl ähnlich den Fischschuppen beschaffen sein.

Es ist keine besonders kostbare Substanz, die den Wert der Perle bestimmt. Das Gefüge der langsam entstehenden Perle ist das Eigentümliche, ebenso wie die Kristallform des Kohlenstoffs beim Diamanten.

Demgegenüber ist das Gefüge der künstlichen Perle ein so abweichendes, daß die Imitation wertlos ist. Man erkennt aber darin ein anderes Verfahren der Befestigung von Stoffen hinter Glas.

Ebenso könnte man zunächst das Amalgam unter Benutzung von Abzügen fertig machen, so daß dabei die Schädlichkeit der Quecksilberdämpfe vermieden wird. Dies muß jetzt schon geschehen, wenn gebogene Flächen durch Amalgam spiegelnd zu machen sind.

Dann wäre im allgemeinen das Amalgam (mit Wachs oder Paraffin) zu schmelzen, so daß die Dämpfe nicht schädlich werden, und auf

die Glasplatte zu gießen, damit es sich durch größeres spezifisches Gewicht darauf absetzt und erkaltet.

In dieser Richtung bewegen sich die neueren Patente auf dem Gebiete der Spiegelfabrikation. Die Sache bedarf aber noch der eingehenden Bearbeitung und ist ein ebenso lohnendes Arbeitsgebiet, wie das der Herstellung überall zu benutzender Zündwaren.

Durch alle bisher gemachten Angaben sind zwei Arten von Glas charakterisiert, und zwar die am meisten benutzten. Es sind dies:

1. Calciumalkalisilikate, in denen die Nebenbestandteile eine untergeordnete Rolle spielen. Sie sind ganz oder beinahe farblos und dienen für Fensterscheiben und alle Glasgegenstände, bei denen Durchsichtigkeit von Bedeutung ist;

2. Silikate, die außer Calcium und Alkalimetall merkliche Mengen von Aluminium, Eisen usw. enthalten. Sie haben Farbe, welche zwar nicht ein für allemal bestimmt ist, aber doch immer gleichmäßig für größere Mengen herzustellen ist, und heißen nach ihrer Hauptverwendung Flaschenglas.

Für beide in größtem Umfange benutzte Glasarten ist die Verarbeitung durch Blasen und Gießen sowie durch Formen und Schleifen nun genügend bezeichnet.

Allerlei Besonderheiten, sowohl bezüglich der Darstellung als auch der Verarbeitung, kommen aber in Betracht, wenn es sich handelt um

3. bleihaltige Glasarten. Der Bleigehalt der Gläser gibt sich durch höheren Glanz und durch optische Eigenschaften, insbesondere Lichtbrechungsvermögen zu erkennen.

Da diese Gläser verhältnismäßig weich und gut zu schleifen sind, werden sie für viele Zwecke benutzt, nämlich

1. ganz allgemein für Gebrauchsgegenstände, welche glänzen und strahlen sollen, also für Kronleuchterbehänge u. dgl.; auch Trinkgläser, die klingen, und viele Glaswaren, die sich durch feinen Schliff auszeichnen, sind bleihaltig.

Besonders bleihaltiges Glas dient außerdem

2. für Glasscheiben und prismatisch geschliffene Glasstäbe, welche dem Zwecke, das Licht zu zerstreuen, angepaßt sind, z. B. für Schiffslaternen, die weithin leuchten sollen, für die sogenannte Laterne der Leuchttürme, die eine Zusammenstellung prismatischer, geschliffener Glasstäbe um ein intensives Licht ist;



3. für optische Zwecke, d. h. für Herstellung von Brillen, von Okulargläsern für Mikroskope, für Prismen in optischen Instrumenten usw.;

4. für die Nachahmung von Edelsteinen.

Diesen verschiedenen Verwendungen entsprechend, sind die Glassätze, die mit Blei hergestellt werden, verschieden, schon für den erstgenannten Zweck, noch mehr für die anderen.

Schon die Silikate des Bleies allein sind lichtbrechende Gläser, deren spezifisches Gewicht bis zu 6,33 geht. Sie enthalten 20 % Kieselsäure, SiO_2, 80 % Bleioxyd, PbO, und 0,1 % Arsensäure, As_2O_5. Hier ist also die Ausnahme, auf welche bei der Begriffsbestimmung Rücksicht genommen wurde: ein Glas, welches nur ein Metall und kein Alkali enthält. Diese Ausnahme bestätigt aber nur die Regel, daß Glas im allgemeinen Alkalimetall und chemisch davon verschiedenes Metall enthält.

Diese Bleisilikate sind meistens gelblich gefärbt und haben mehr theoretische Bedeutung. Praktisch wichtiger sind die bleihaltigen Gläser, die sich der bei Calciumalkalisilikaten gegebenen Formel $K_2CaSi_6O_{14}$ anpassen, also im einfachsten Falle der Formel $Pb(SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot OK)_2$ entsprechen.

Sie enthalten oft noch diesen oder jenen anderen Bestandteil, der dem Glase besondere Lichtbrechung verleiht oder sonst einen Einfluß auf die Eigenschaften hat. Wenn also die Hauptmasse des Bleiglases hergestellt wird durch Verschmelzen von Mennige, Kaliumkarbonat, Kalk und Kieselsäure, so ist nun zu sagen, daß diesem Satz außerdem zugefügt wird, je nach dem Verwendungszweck: Tonerde (Aluminiumhydroxyd), Borsäure, Zinkoxyd und Baryt, der gewöhnlich in der Form des Bariumnitrats zur Anwendung gebracht wird.

Beispiele solcher Erzeugnisse sind:

a) Brillengläser und Gläser für optische Instrumente,

b) Gläser für photographische Apparate.

Das Wort »Brille« stammt von Beryll; denn Berylle und Bergkristalle wurden zuerst geschliffen, um als Lichtsammler zu dienen.

Der Kaiser Nero scheint der Erste gewesen zu sein, der ein Monokel trug. Denn es wird berichtet, daß er, um die Gladiatorenkämpfe im Circus maximus besser zu verfolgen, einen geschliffenen Beryll vor's Auge klemmte. Im Mittelalter kommt dann der Gebrauch auf, den Inhalt von Reliquienbehältern und Monstranzen dadurch besser sichtbar zu machen, daß man solche geschliffene Steine in die Behälter einsetzte. Dies führte weiter zur Erfindung der Brillen im vierzehnten Jahrhundert. Die jetzt benutzten Gläser, welche, wie erwähnt, Brechungsexponenten bis zu 1,96 haben, werden als Augengläser von jeder erforderlichen Stärke hergestellt.

Bei der Benutzung für optische Instrumente ist zu beachten, daß stark brechende Gläser leicht Bilder mit farbigen Rändern geben. Solche Ränder sind deutlich an den aus Flintglas hergestellten Prismen zu bemerken, kurz: um so mehr, je bleihaltiger das Silikat ist. Sie werden störend bei den Bildern im Fernrohr, im Opernglase und ähnlichen Beobachtungsmitteln. Deshalb macht man besondere »achromatische«, d. h. farblose Linsen für Fernrohre usw., indem man das Bleiglas unmittelbar verbindet mit anders brechendem, sogenanntem Kronglas.

Flintglas und Kronglas sind alte, schon von Faraday eingeführte Bezeichnungen für verschiedene, mit oder ohne Borsäure hergestellte Gläser. Zum Beispiel gibt es ein Jenenser Glas, genannt Borosilikatflint für Objektive ohne sekundäres Spektrum, dessen mittlere Luftbrechung ausgedrückt wird durch die Formel $n_D = 1{,}550$. Für photographische Apparate sind Objektive herzustellen, die wieder andere, aber ebenso bestimmte Eigenschaften besitzen müssen.

Dieser Forderung entspricht z. B. ein Jenenser Glas, genannt »schweres Barytkronglas«, dessen mittlere Lichtbrechung ausgedrückt wird durch $n_D = 1{,}613$.

Es ist nicht zufällig, daß diese Feinheiten der Glasfabrikation sich besonders in Jena ausgebildet haben. Jena[1]) ist der Sitz der berühmten Firma Zeiß, welche solche Gläser für ihre optischen Instrumente gebraucht. Man sieht also, daß die wunderbare Vollendung derFerngläser für den Handgebrauch, wie sie mit den Prismengläsern von Zeiß in Jena angefangen hat, und die Verbesserung der optischen Instrumente überhaupt mit dem Studium der dafür erforderlichen Glasarten zusammenhängt.

---

[1]) Wie lange die Glasbläserei schon in Jena geschätzt ist, geht aus folgendem Passus eines Schreibens von Döbereiner an Goethe hervor:

„Auch melde Höchstdenselben, daß ein sehr geschickter Glasbläser bei mir angekommen, welcher jedes physikalisch-chemische Glasgeräth bestens auszuführen im Stande ist. Das Großherzoglich chemische Laboratorium bedarf in diesem Augenblicke wieder mancherlei Geräthe dieser Art, teils zu dogmatisch-chemischem Zweck, teils zur praktischen Uebung eifriger Studiosen; und ich wage es daher, Ew. Excellenz untertänigst zu bitten, das Höchstdieselben gnädigst geruhen mögen, mir zur Darstellung dieser Bedürfnisse eine Summe von **25 Talern** *angedeihen zu lassen. Der Glasbläser wohnt bei mir im Hause und verspricht, jeden Auftrag möglichst billig und bestens auszuführen.*

Ehrfurchtsvoll beharret

Euer Excellenz

untertänigster

Jena, 29. November 1822. *Döbereiner."*



Über die Darstellung der Bleigläser ist noch folgendes zu bemerken. Je höher der Bleigehalt steigt, um so schwieriger ist es, vollkommen homogene Schmelzen zu machen. Nicht allein die Möglichkeit der Reduktion von Blei, die bei höherer Temperatur eintritt, kommt in Betracht, auch die Sonderung in bleireichere und bleiärmere Schichten während des Schmelzens und Läuterns.

Gerade hierbei kommt es aber, wegen der angedeuteten Art der Benutzung, auf die Gleichmäßigkeit der Schmelze besonders an. Deshalb erfordern alle Bleigläser besondere Rücksicht bei der Darstellung. Man arbeitet mit kleineren Mengen und sorgt dafür, daß diese gleichmäßig bleiben, sobald die Läuterung eingetreten ist, die infolge der Benutzung ausgesucht reiner Stoffe glatt verläuft. Eine solche, richtig geläuterte Masse kann natürlich auch mit Rührapparaten bearbeitet werden, da sie keine Gallen und keine Gase mehr enthält.

Also kommt man auf kleinere Öfen zurück und hat eine passend hergerichtete Schmelzwanne mit Rührvorrichtung. Diese Rührer können darin bewegt und auch entfernt werden. Dies geschieht, nachdem die gleichmäßige, blasenfreie Masse hergestellt ist; dann läßt man in der Wanne erkalten, was immer mehrere Tage dauert.

Nachher wird die Wanne zerschlagen und der Glasblock angeschliffen, um zu beurteilen, wie große Stücke fehlerfrei zu erhalten sind. Demgemäß wird zerlegt und werden die einzelnen Stücke zunächst wieder durch Abschmelzen der Ränder und Kanten in runde Form gebracht. Daraus schleift man z. B. die optischen Gläser, und zwar gehört eine dicke Scheibe dazu, um ein kleines Okular für Mikroskope zu schleifen; eine Linse von 33 cm Durchmesser ist schon ein Objekt von großem Wert, und Prismen sind teures Glas. Zum Schleifen wird schließlich ein Kohlenstoff von diamantartiger Härte benutzt, den man durch Erhitzen von Retortengraphit mit Teer unter hohem Druck erhält. Somit hat man kleinen Betrieb mit lauter Besonderheiten.

Ähnlich steht es mit der Nachahmung der Edelsteine, auf die sich seit alter Zeit die Gewinnsucht gewisser Leute gerichtet hat. Schon Seneca berichtet, daß »Plumbum vitreum« dafür gebraucht werde; er wußte also schon, daß man sich des Bleies bediente. Im dreizehnten Jahrhundert war Venedig für diese Kunst bekannt, und zu Ende des achtzehnten Jahrhunderts fand der Wiener Goldschmied Joseph Strasser einen dazu besonders geeigneten Glasfluß, der nach ihm »Straß« benannt ist.

Der Straß gehört nicht nur zu den Bleigläsern, sondern ist nach Dumas' Analyse auch kalihaltig; er fand:

Kieselsäure	38,2 %
Bleioxyd	53,0 %
Tonerde	1,0 %
Kali	7,8 %

Borsäure und Arsensäure Spuren.

»Straß« hat alle Eigenschaften der Bleigläser, läßt sich also auch leicht schleifen, z. B. wie Diamant geschliffen wird. Dadurch täuscht man aber keinen Kenner; denn das Bleiglas erreicht erstens den Brechungsexponenten des Diamants nicht und zweitens besitzt es nicht dessen ebenso charakteristische Härte.

Etwas täuschender sind gefärbte Edelsteine nachzuahmen, und zwar gibt es dafür mit viel Sorgfalt ausgearbeitete Vorschriften. Durch Zusammenschmelzen von Straß mit gewissen Metallpräparaten erzielt man die Edelsteinfarben in durchsichtigem Glase, und zwar sicher diejenige von:

Smaragd (grün) und
Saphir (blau).

Grünes Silikat, und zwar von verschiedenen, denjenigen des Smaragds gleichen Farben, entsteht beim Zusammenschmelzen von

1000 Teilen Straß mit
8 « Kupferoxyd und
0,2 « Chromoxydul

bzw. durch Zusatz von Eisenoxyd in geringer Menge.

Blaues Glas, wie Saphir erscheinend, entsteht aus

1000 Teilen Straß mit
15 « Kobaltoxydul;

rotes Glas, wie Rubin aussehend, mit Goldpurpur Au_2O,Sn_2O_8. Alle diese Fälschungen sind leicht zu erkennen, und zwar meistens ohne Beschädigung des Objekts.

Eingreifende chemische Reaktionen, durch welche die Zusammensetzung ermittelt werden könnte, sind hierbei freilich in der Regel nicht zulässig. Es ist nicht angängig, ein Stück abzuschlagen und zu analysieren. Dazu ist das echte Objekt zu wertvoll.

Wenn z. B. behauptet wird, daß ein echter Edelstein vorliege, so kommt in Betracht, daß dieser seinen Wert durch die Verstümmelung verlieren würde.

Man wird daher zunächst fragen, ob man den Stein glühen darf, um zu entscheiden, ob er echt ist. Wenn dies erlaubt ist, so ist zu erinnern, daß ein echter Rubin beim Glühen farblos wird und beim Erkalten erst grün, dann wieder ebenso schön rot wie zu Anfang.

Die Rubinimitation dagegen wird beim Glühen dunkel wie jedes Bleisilikat und verliert die Schärfe ihres Schliffes, was bei dem natürlichen Mineral nicht eintritt.

Es kann aber auch sein, daß die Glühprobe nicht gestattet wird. Denn es gibt Edelsteine, welche beim Glühen nicht, wie der Rubin, vorübergehende, sondern dauernde Farbenveränderung erleiden. Dies tritt ein, wenn die Farbe von organischen Stoffen herrührt, wie beim Rauchtopas, oder aus Gründen, welche bei den Färbungen des Achats angegeben wurden.

Wenn also die Glühprobe auch nicht gestattet wird, kommt es auf genaue Bestimmung der physikalischen Eigenschaften an. Die beste Unterscheidung liegt in genauer Bestimmung der Härte. Dabei unterscheiden sich natürliche Edelsteine von solchen Nachahmungen ebenso deutlich wie die natürliche Perle von der Wachsperle.

Auch bei den Edelsteinen liegt der Wert nicht bloß in der äußeren Schönheit, d. h. in dem Lichtbrechungsvermögen und der Farbe, sondern in der Widerstandsfähigkeit, und zwar gilt dies ebenso in physikalischer wie in chemischer Beziehung.

Beides ist am meisten bei den Diamanten ausgeprägt, und beides findet seinen Ausdruck in der Härte. Der Diamant ist ein Kohlenstoff von so dichter Struktur, daß alle gewöhnlichen Angriffe physikalischer und chemischer Art daran scheitern. Ebenso sind, abgesehen von den färbenden Stoffen, Saphir, Rubin und Korund nichts als Aluminiumoxyd; aber diese Tonerde ist aus natürlichen Prozessen mit solcher Härte hervorgegangen, daß sie physikalisch und chemisch ganz ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit besitzt.

Der Smaragd ist Berylliumsilikat, ebenfalls von solcher Härte, daß er dadurch leicht von grünem Bleiglase zu unterscheiden ist.

Natürlich genügt es aber zur Feststellung der Härte nicht, daß man Glas ritzt; denn das tut, wie schon bei den Eigenschaften bemerkt, auch Quarz und tun alle scharfgeschliffenen Steine, die härter als dies oder jenes Glas sind. Man muß vielmehr richtig nach der Härteskala unterscheiden, um zu urteilen. Denn in dieser Skala haben die Edelsteine ihre bestimmte Nummer. Dadurch ergibt sich im allgemeinen: die auf diesem Wege immer wieder versuchte Nachahmung der Edelsteine ist als solche durch Anwendung der richtigen Untersuchungsmethoden zu erkennen.

Zugleich aber wird man auf den richtigen Weg gewiesen, der zu künstlicher Herstellung farbiger Edelsteine führt.

Wenn man Rubin machen will, muß man die Temperatur herstellen, bei welcher Tonerde zu klarer Masse schmilzt, und die Färbe-

mittel — Chrom usw. — anwenden, welche den natürlichen, im wesentlichen aus Tonerde bestehenden Rubin gefärbt haben.

Das ist Synthese und der synthetische Rubin ist von dem natürlichen so wenig zu unterscheiden, wie künstliches Alizarin von natürlichem. Der synthetische Rubin zeigt z. B. das für den natürlichen charakteristische Verhalten beim Glühen. Er verliert die Farbe und nimmt sie wieder an. Er hat die gleiche Härte, den Dichroismus und alle Eigenschaften des natürlichen Steines, behält auch die scharfen Linien seines Schliffes.

Solche Synthesen lassen sich durchführen, wenn es sich um Tonerde als Grundlage der Edelsteine handelt, also bei Rubin unter Zufügung ganz geringer Mengen von Chromoxyd. Natürlich erfordert die Sache immer viele Besonderheiten.

Wenn man einfach Tonerde mit Chromoxyd schmilzt, entstehen kleinkristallinische, undurchsichtige Gebilde. Um einen synthetischen Rubin, d. h. ein durchsichtiges, schönes Präparat zu erhalten, muß man in stark oxydierender Flamme arbeiten und außerdem langsam den Schmelzkörper entstehen lassen.

Es wird also sogenanntes Rubinpulver, d. h. Tonerde mit Chromoxyd, allmählich auf einen Magnesiastab aufgestreut, während von beiden Seiten Knallgasflamme mit viel Sauerstoff mitwirkt, und so gearbeitet, daß ein langsames Wachsen des Schmelzkörpers eintritt.

Ob es gelingen wird, die zum Schmelzen von Kohlenstoff nötige Temperatur zu erreichen und Diamanten herzustellen, ist zweifelhaft, weil der Kohlenstoff überhaupt nicht gern in den flüssigen Aggregatzustand übergeht.

Jedenfalls ist dieses Beispiel geeignet, den Unterschied zwischen minderwertiger Nachahmung und richtiger Synthese klarzumachen. Obwohl nun dadurch die Nachahmung der Edelsteine durch Glas als etwas Wertloses gekennzeichnet ist, eröffnet sich im ganzen durch die absichtliche und bestimmte Färbung des Glases ein großes und noch sehr dankbares Feld der Tätigkeit.

Farbiges Glas ist für das Kunstgewerbe sehr wesentlich, und zwar ist die jetzige umfangreiche Benutzung des farbigen Glases eine »renaissance«, bei welcher man sich auf vortreffliche Vorbilder aus dem Altertum und dem Mittelalter stützen kann, aber viel bessere Mittel als damals zur Verfügung hat.

Dabei kann jedes farblose Glas als Masse dienen; doch bedient man sich meistens des leicht schmelzenden Bleiglases.

Die Farbe wird gegeben durch geringe Mengen von

1. Metalloxyden,

2. Oxyden schwerer Metalle, z. B. von Mangan, Eisen, Zinn, Kupfer, Kobalt, Antimon, Uran und Chrom,
3. Salzen und salzartigen Verbindungen von Calcium, Blei, Silber und Gold,
4. Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

Beim Wasserglase ist die Braunfärbung durch Schwefelkalien bereits erwähnt. Die nun dazu kommenden Metalle und Metallpräparate bewirken eine große Mannigfaltigkeit von Färbungen des Glases.

Wesentlich dreierlei ist zu unterscheiden:

I. Das Metallpräparat suspendiert sich beim Schmelzen in dem Glase, so daß letzteres Farbe bekommt und seine Durchsichtigkeit verliert. Man erhält weiße oder bunte undurchsichtige Gläser, sogenannte Emailgläser und Glaspasten, die schmelzbar und formbar sind.

II. Das Metall tritt in den Bestand des Silikats ein; man bekommt dann die Farbe eines Polysilikats und behält die Durchsichtigkeit. Es entstehen sehr mannigfaltige und farbige durchsichtige Gläser.

III. Das Metallpräparat erfährt in der Schmelze eine Reduktion, so daß Oxydul oder Metall gebildet wird. Dann kommen Farbeneffekte zustande, weil diese Veränderungsprodukte im Glase sich verteilen.

Für I. geben Emailgläser und Glaspasten Beispiele sehr bekannter Benutzung. Wenn z. B. Zinnoxyd in ein Glas, zu dessen Schmelzen keine hohe Temperatur erforderlich ist, also in ein Bleialkalisilikat, eingerührt wird, während das Glas erkaltet, so entsteht ein weißes schmelzbares Email, das allgemein zu den Zifferblättern der Uhren verwendet wird.

Ähnlich wirken andere weiße Stoffe, die sich beim Schmelzen des Glases nicht verändern, z. B. arsenigsaures Blei. Schwächer wirkt Calciumphosphat, mit dem man das sogenannte Beinglas, d. i. Milchglas, macht.

Groß ist die Zahl der bunten Glaspasten. Schon die Oxyde des Eisens allein, die durch Glühen von Eisenvitriol erzeugt werden, liefern eine große Zahl von Abstufungen des Braun, Rot und Violett, die sich als solche der Glasmasse mitteilen lassen. Mit anderen Metalloxyden läßt sich jeder Farbenton erreichen, und dadurch erhält das Kunsthandwerk grüne, blaue, gelbe und andere »schmelzbare Farben«.

Diese werden in mannigfacher Weise benutzt. Man kann sie

1. nebeneinander und miteinander verschmelzen, so daß geflammte Muster entstehen;
2. in Schnittstücken zu Mustern und zu feinen Darstellungen vereinigen, so daß Mosaikarbeiten einfacher Art oder solche von künstlerischem Werte entstehen;

3. dienen sie für Emailarbeiten auf Kupfer und Messing. Man bringt auf diesen Unterlagen Scheidewände (cloison) aus feinen Metallstäben an, fügt die pulverisierte Paste von bestimmten Farben zwischen diese Scheidewände ein, schmilzt sie an, schleift nachher und poliert. So erhält man »objets cloisonnés.«

Zu diesen Glaspasten gehört der mit Gold hergestellte »leberige Fluß.« Der Goldpurpur, Au_2O; Sn_2O_3, ist eine »salzartige Verbindung«, die braune Pasten liefert. Sie läßt aber bei höherer Temperatur Metall, nämlich Gold entstehen und wirkt dann, wie unter III. erläutert wird.

II. Farbige durchsichtige Gläser entstehen in sehr vielen Fällen dadurch, daß ein Metall oder mehrere Metalle in den Bestand des Polysilikats eintreten.

In dieser Gruppe ist das kobalthaltige Polysilikat am wichtigsten. Intensive Blaufärbung entsteht immer, wenn man Kobaltoxydul, CoO, mit einem Glase zusammenschmilzt. Diese Färbung ist außerordentlich haltbar und in jeder Abstufung herzustellen; sie findet daher zahlreiche Anwendungen und ist um so mehr an die Spitze dieser Gruppe zu stellen, als sie eine lange Geschichte hat und zugleich das Wesen dieser Art von Färbung klar erkennen läßt.

Blaues Glas hat man schon im Altertum herzustellen verstanden. Dies erscheint nicht wunderbar, wenn man bedenkt, daß erstens Kobalterze, nämlich Speiskobalt nnd Glanzkobalt, in der Natur sehr verbreitet sind und zweitens unter leicht eintretenden Bedingungen der auffallende Farbenton auftreten mußte, nämlich wenn ein solches Erz geröstet wurde und dann mit einem Silikat zusammenschmolz.

Das Wesen der Sache wurde auch schon ziemlich früh verständlich gemacht. Genaueres weiß man darüber durch Christian Schürer seit dem 16. Jahrhundert, nämlich daß Kobalt mit Alkali und Kieselsäure die blaue »Smalte« bildet.

Dieses, jetzt in großem Maßstabe und aus reinen Materialien gewonnene Produkt entspricht ungefähr der Formel $K_2CoSi_6O_{14}$, ist also als ein Glas, welches Kobalt an Stelle von Calcium enthält, anzusehen; denn für Kaliumcalciumsilikat ergab sich die allgemeine Formel:

$$K_2CaSi_6O_{14}.$$

Smalte ist also ein Glas, welches himmelblau und durchsichtig erscheint; sie wird nicht nur als Glas, sondern als Farbstoff in größtem Umfange verwendet, was besonders in der Keramik von Wert ist. Sie ist ein blaues Doppelsilikat.

Es kommt nun dazu, daß man im Glase auch ein anderes Blau, mit Hilfe von Kupfer, herstellen kann, und so ergibt sich die Möglichkeit, Nuancen von Blau hervorzubringen. Wenn Kobalt und Kupfer

nebeneinander verwendet werden, so erhält man Veränderungen der blauen Farbe, also Grünblau usw., nach Bedarf.

So entwickelt sich unter Zuziehung anderer Metalle jede erforderliche Färbung des Glases. Wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, färbt Eisen das Glas in unschöner Weise, wenn es in unbestimmtem Gemenge vorhanden ist, wie in dem gewöhnlichen Flaschenglase. Mißt man aber bestimmt ab, so färbt Eisen in brauchbarer Weise grün und Mangan in hervorragendem Maße violett. Beides ist nun wieder mit den erstgenannten Färbungen zu verbinden, und so bekommt man sehr viele Abstufungen und Farben durch geeignete Anwendnng von Kobalt, Kupfer, Eisen und Mangan. Auch geben Chrom, Kupfer und Zinn Färbungen des Glases, welche nicht nur einzeln, sondern auch für Übergangsfarben, also zusammen zu benutzen sind.

Nimmt man dazu noch die eigentümliche fluoreszierende Färbung, welche durch Uranverbindungen hervorgerufen wird, so ist von allen diesen zu sagen: es sind farbige Polysilikate, die als solche oder gemengt mit anderen zur Wirkung kommen.

III. Undurchsichtige oder durchsichtige farbige Gläser kommen aber noch in anderer Weise zustande. Die dritte Gruppe umfaßt die durch Reduktionsvorgänge hervorgerufenen Färbungen.

Dabei ist zunächst an den häufig in der Glasschmelze eintretenden Reduktionsvorgang zu erinnern, welcher Schwefelalkalien entstehen läßt. Diese färben gelb oder gelbbraun bis braun. So gibt es andere Vorgänge von Reduktion in der Glasschmelze, die mehrfach benutzt werden.

Am deutlichsten liegt ein solcher Vorgang bei kupferhaltigem Glase vor. Als »Vitrum haematinum«, d. h. blutrotes Glas, bezeichnet schon Plinius den sogenannten Hämatin, und man ruft jetzt Rot im Glase hervor, wenn man Kupferverbindungen mit Kohle oder anderen Reduktionsmitteln einschmilzt, so daß Kupferoxydul in dem Polysilikat entsteht. Es ist der sogenannte Kupferrubin, welcher neuerdings für Dreifarbenphotographie Benutzung findet.

Schmilzt man dann weiter mit Eisenfeile, so wird das Glas rotbraun und zeigt beim Erkalten in der gefärbten Masse glänzende Flitter: es ist der sogenannte »Aventurin« entstanden.

M. v. Pettenkofer hat diesen Vorgang erklärt; man nimmt an, daß metallisches Kupfer die glänzenden, kleinen Körper ausmacht, welche man in dem rotbraun gefärbten Glase sieht.

Auch Chromverbindungen lassen sich so reduzieren; aber es entsteht nicht Metall, sondern Oxydul in dem sogenannten »Chromaventurin«, der mit Kaliumchromat dargestellt wird.

Solche Reduktionserscheinung gibt auch die Erklärung der Färbungen,

welche durch Goldpräparate erzeugt werden, wenn bei höherer Temperatur eine Reaktion eintritt, die zu vollständiger Veränderung führt.

Das im Zusammenhange der Herstellung roter Gläser vielgenannte Goldpräparat entsteht durch Einwirkung von Zinnsesquioxyd auf Goldchlorid. Zum Beispiel erwärmt man Zinnchloridchlorammonium mit Zinn, bis dieses aufgelöst ist, und fügt schwache Goldlösung zu, um Goldpurpur, Au_2O; Sn_2O_3, auszufällen.

Das ist die Beobachtung, welche Cassius in Leyden schon 1663 machte, und seitdem wird diese Fällung benutzt, um Rubinglas herzustellen. Die Erklärung ist noch sehr neu. Das Gold, welches nach seiner chemischen Natur kein farbiges Doppelsilikat bilden kann, wird in der Schmelze reduziert und so fein verteilt, daß es nicht in Form von Flittern erkennbar bleibt, sondern Farbe gibt, indem eine feste Lösung entsteht.

Diese Farbe ist rot oder blau, wie R. Zsigmondy gefunden hat, bei Lösungen von metallischem Gold in reinem Wasser [1]). Man stellt diese Lösungen dar, indem man Goldchloridlösung durch Pottasche schwach alkalisch macht, zum Kochen bringt und dann durch Formaldehyd reduziert.

Die Lösungen bleiben jahrelang unverändert; man kann aber durch Zusatz von Salz das Gold verdrängen, d. h. wie andere gelöste Stoffe aussalzen. Auch im Glase erhält man durch Reduktionsvorgänge Blau und Rot; benutzbar ist aber namentlich Rubinrot.

Färbungen, die in dieser Weise zu erklären sind, kommen wohl häufiger vor. Besonders erinnert diese Färbung des Glases an das blaue Steinsalz und den ebenso blauen oder violetten Sylvin. Denn auch dabei war ein Mettall — Natrium oder Kalium — als solches die Erklärung für die eigentümliche Farbe des durchsichtig gebliebenen Minerals (vgl. S. 17).

Hiernach können Metalle oder Metallverbindungen auf dreierlei Art das Glas färben:

1. durch Vereinigung mit dem geschmolzenen Glase ohne weitere Veränderung. Dann wird das Glas undurchsichtig und bekommt die Farbe des betreffenden Präparats;
2. durch eine Reaktion, welche farbige Polysilikate, meist durchsichtige, bildet;
3. indem Reduktion eintritt, mit verschiedenem Erfolge.

Da nun Übergänge eintreten, je nach Temperatur und Dauer der Erhitzung, so kann man jeden Farbenton und jede Schattierung im Glase hervorrufen. Es gehört aber viel Übung und genaue Kenntnis des Wesens der Glasflüsse dazu, um gewisse Erfolge in der Schmelze

[1]) Annalen der Chemie Bd. 301, 30 (1898).



zu erzielen, namentlich immer wieder denselben Farbenton zu erhalten, wie es für technische Zwecke erforderlich ist.

Man kann sich leicht vorstellen, wie geheimnisvoll diese Effekte erscheinen mußten, solange man nicht wußte, wodurch sie zustande kommen, solange sie aus unerklärlichen Gründen wieder ausblieben, nachdem sie schon oft beobachtet waren; sie blieben »arcana«, und wer sie kannte, war ein »Arkanist«.

Aber auch jetzt noch verdient dieses Gebiet wissenschaftlich besser bearbeitet zu werden, da noch vieles empirisch und doch für die Praxis sehr wertvoll ist.

Die Anwendungen dieser farbigen Gläser liegen sowohl auf dem Gebiete der Kunst und des Kunsthandwerks, als auf demjenigen der Industrie. Seit den ältesten Zeiten bekannt sind:

I. undurchsichtige Mosaiken. Zuerst ist Mosaik, d. h. musivische Arbeit wohl mit Hilfe von Stiften und Würfeln aus buntem Marmor gemacht worden. Noch jetzt findet man dies bei Ausgrabung römischer Villen, z. B. in Algerien aus der Zeit, da Feldherr Probus, der nachmalige Kaiser, in Numidien befahl.

Daraus entwickelte sich dann die entsprechende Arbeit mit Glaspasten, welche nach alten Mustern lange Zeit hindurch von der fabrica vaticana (päpstliche Anstalt) in Rom angefertigt wurden. Die alten Muster sind berühmt.

So findet sich die Hagia Sophia in Konstantinopel, die Capella palatina in Palermo mit berühmten Mosaiken ausgestattet, die um so glänzender wirken, als sie auf Goldgrund angebracht sind. Dieser Goldgrund besteht ebenfalls aus kleinen Glasstücken, die wie Gold erscheinen, weil dünne Goldblättchen, wie die bei dem Metall erwähnten, äußerst wenig wiegenden und deshalb nicht so sehr kostbaren, zwischen Glasplatten eingeschmolzen sind.

Nach diesen Vorbildern arbeitete man immer. Es geschah aber lange Zeit hindurch ausschließlich von der erwähnten, dem Vatikan unterstellten Fabrik. Sie lieferte sowohl Kopien wie Ausschmückungen für Kirchen usw. in Pastenarbeit; sie tut es noch jetzt.

Erst ganz neuen Datums ist das Wiederaufleben dieser Kunst für allgemeine dekorative Zwecke. Dabei haben besonders Venetianer, in erster Linie Salviati mitgewirkt. Eine vorzügliche Probe Salviatischer Kunst ist die große Rundmosaik an der Siegessäule zu Berlin, welche alle erforderlichen Farben und Nuancen nach dem A. v. Wernerschen Bilde mit richtiger Wirkung wiedergibt, besonders auch die Farben der Uniformen.

Vergleicht man den dort entfalteten Reichtum der verschiedenen

Töne der Farben mit denjenigen berühmter Antiken, z. B. der in Pompeji gefundenen und vielfach nachgebildeten, so erkennt man schon die großen Fortschritte, die auf diesem Gebiet gemacht wurden.

Seitdem ist diese Technik auch von deutschen Firmen, z. B. Puhl & Wagner, aufgenommen worden, so daß alles im Lande hergestellt werden kann.

II. Nicht weniger verbreitet ist die Benutzung durchsichtiger, gefärbter Gläser, ihre Zusammenstellung zu Mustern usw.

Wie durch die Teerfarben alles Erforderliche zum Färben der Gewebe geliefert wird, so sind auch die anorganischen Farben so gut wie vollständig.

Diese Farben finden eine große Anwendung bei dem Porzellan, bei der Majolika usw. Es tritt zunächst hier in die Erscheinung, mit dem besonderen Umstande, daß die Farben beständig sind bei der Temperatur des schmelzenden Glases, oder geradezu darin entstehen.

III. Zwischen den undurchsichtigen »Pasten« und den durchsichtigen Gläsern stehen matte, durchscheinende Erzeugnisse, als deren Beispiel »Milchglas« angeführt wurde. Sie finden zurzeit große Anwendung für elektrische Beleuchtung, weil diese sonst zu scharfe, häßliche Schatten wirft, und weil sie blendet. Der Prozentsatz des Lichtes, der durch mattes Glas verloren geht, beträgt aber bei Milchglas, d. h. Calciumphosphatglas, 30 % und kann bei unpassenden Arten noch viel mehr betragen.

Deshalb fertigt man für diesen Zweck besondere, durchscheinende Gläser, welche ihren Zweck erfüllen, indem sie viel weniger Licht fortnehmen. Dazu genügt in vielen Fällen, daß man sie oberflächlich matt macht in der gleich näher zu beschreibenden Weise, d. h. mit dem Sandstrahlgebläse oder mit Flußsäure. (S. 394.)

Opalisierende Wirkung wird hervorgebracht, indem man dem Glassatz Zusätze von Flußspat, Bariumkarbonat und Feldspat gibt.

Sogenanntes Alabasterglas ist das meistens für die Glocken elektrischer Bogenlampen benutzte. Seine Herstellung beruht darauf, daß man Kaliumcalciumsilikat schmilzt, ausschöpft und in Wasser abschreckt. So erhält man eine undurchsichtige, leicht zerbröckelnde Masse, die zermahlen wird.

Diese wird kalt eingetragen, wenn ein neuer Posten Glas eingeschmolzen ist. Dadurch tritt Abkühlung ein und verteilen sich die undurchsichtigen Teilchen in der geschmolzenen Masse, die man bei möglichst niedriger Temperatur verarbeitet.

Der Zustand dieses Glases könnte als ein unvollkommener, als ein fehlerhafter bezeichnet werden; denn man braucht nur länger und

höher zu erhitzen, um alles zu einer durchsichtigen und gleichmäßigen Glasmasse zu verschmelzen. Der erreichte Zustand ist aber gerade der richtige für die in Betracht kommende Verwendung, und das ist in der Technik entscheidend. Auch Dinge, die sonst als Fehler erscheinen, können in besonderen Fällen nützlich werden.

IV. Durchsichtig-farbige Gläser werden nicht nur als solche geblasen und geformt. Sie finden große Verwendung

1. im pulverisierten Zustande für Glas- und Porzellanmalerei;
2. für eine große Zahl von Kunstarbeiten aus Glas, die ihrem Wesen nach etwas näher zu kennzeichnen sind.

Das Wesen der Glasmalerei ist folgendes. Wenn leicht schmelzbare, durch Metalloxyde usw. in angegebener Weise gefärbte Glasflüsse zerrieben und mit dem Pinsel aufgetragen werden auf eine durchsichtige Glasplatte oder auf einzelne Teile derselben, die man nachher kunstvoll verbindet, so kann man diese »Farbe« als solche anschmelzen.

Zum Zwecke des Auftragens mit dem Pinsel muß die Farbe angerieben sein; das Bindemittel muß dann beim Brennen völlig verschwinden. Es ist ein ätherisches Öl, Terpentinöl, Lavendelöl und dergleichen. Ferner muß die Farbe erheblich leichter schmelzen als die Platte, z. B. die Smalte, ohne daß das Glas nachgibt. Im übrigen benutzt man beide Seiten der Platte, wodurch eine verschiedene Wirkung erzielt wird.

Auch werden besondere Wirkungen dadurch hervorgerufen, daß man nach Art des Dreifarbendrucks arbeitet. Es werden drei Glasplatten in den drei Grundfarben Blau, Rot und Gelb übereinander angebracht und durch Ätzung mit Flußsäure die reichste Farbenskala (über 4000 Nuancen enthaltend) erzielt.

Einer der hierbei erwähnten Unterschiede tritt für die weitere Benutzung in den Vordergrund.

Man braucht nicht allein Glas von verschiedener Farbe, sondern auch Glas von abweichender Schmelzbarkeit. Im allgemeinen heißen diejenigen Glassorten, die leicht schmelzen, »Glasflüsse«. Sie werden meistens unter Benutzung von Bleiglas hergestellt und dienen als schmelzbare Farben ebenso für Porzellan wie für Glas.

Der Unterschied in der Schmelzbarkeit spielt bei der weiteren Benutzung des Glases für Kunstarbeiten eine ebenso große Rolle wie der Unterschied in der Farbe. Er ermöglicht zunächst die Herstellung des sogenannten Überfangglases, und dieses führt zur Erklärung vieler Kunstarbeiten aus Glas.

Wie man mit der Glasbläserpfeife mehreremal in die geschmolzene Masse hineingehen muß, um eine größere Menge derselben aufzunehmen, so kann man auch verschiedene Glasarten nach-

einander an die Pfeife bringen. Wird dies gleichmäßig besorgt und dann gleichmäßig geblasen, so bilden die beiden Glasarten, da sie ungleich schmelzen, zwei Schichten, erkennbar in dem entstehenden Glaskörper; z. B. erhält man ein Gefäß mit innerer Schicht von Rubinglas, das äußerlich farblos ist. Es besteht aus »überfangenem« Glase und ist das einfachste Beispiel für eine große Zahl von »Kunstgläsern«.

Die Möglichkeit dieser Art von Arbeit liegt darin, daß die beiden Glassorten in ihrem Schmelzpunkte verschieden sind und die Verarbeitung nicht erfolgt, wenn beide vollständig geflossen sind, sondern bei 700—800°, im zähflüssigen Zustande.

Aus solchem »Überfangglase« macht das Kunstgewerbe außerordentlich viel mit den bekannten Mitteln, z. B. geblasene Röhren, die aus zwei verschiedenfarbigen Schichten bestehen; die Schnittstücke solcher Röhren liefern Perlen von zweifarbigem Glase, die als Zierat viel benutzt werden — bei uns und noch mehr in Afrika.

Um diese Schnittstücke benutzbar zu machen, so daß die Perlen den Faden nicht zerschneiden, muß man sie abrunden. Dazu vermengt man mit unschmelzbarem Pulver, z. B. mit Kohlenstaub, so daß die Hohlräume ausgefüllt werden und die Schnittstücke nicht aneinanderhaften. Dann wird es so weit erhitzt, daß Kanten und Ecken sich abrunden.

Wie diese Röhren aus zwei verschiedenfarbigen Glasmassen hergestellt werden, so benutzt man Glasstäbe von verschiedener Farbe für ähnliche Arbeiten.

Wenn man farblose Stäbe in eine rote Glasmasse einrollt, so entsteht ein Stab, dessen Schnittfläche eine rote Scheibe mit durchsichtigen Stellen zeigt. Zieht man diesen Stab nun aus, so daß Stäbe der gleichen Stärke entstehen wie die zuerst angewendeten, und schmilzt diese wieder in eine weiße Masse ein, so zeigt die Schnittfläche eine weiße Scheibe mit eingebetteten roten Scheiben; in den letzteren durchsichtige Stellen. Durch Anwendung farbiger Stäbe verschiedener Art und nach geeigneten Vorlagen lassen sich also Stäbe machen, die auf der Schnittfläche beliebige Muster zeigen.

So gibt es Glasknöpfe, die wie Mosaik aussehen, wenn sie erst richtig zubereitet, d. h. von Splittern befreit und glatt abgeschmolzen sind, wie bei Perlen aus Röhren angegeben wurde. Sie sind Schnittstücke von Glasstäben, und diese Glasstäbe sind durch wiederholtes Überfangen mit verschiedenfarbigem Glase hergestellt, nach einem bestimmten Vorbild gearbeitet. Anderseits kann man aber auch eine größere Zahl solcher Schnittstücke in eine farblose Glasmasse einschmelzen, wobei wieder in Betracht kommt, daß die verschiedenen Glassorten nicht leicht ineinander übergehen, sondern eine Individualität

bewahren, die das Muster hervortreten läßt. Sie tun dies aus dem angeführten Grunde, weil sie schwerer schmelzen als die durchsichtige Glasmasse.

Die Italiener nennen solches Ding »mille fiori« — tausend Blumen. Wenn auch nicht tausend, so sind es immerhin viele kleine Kunstgriffe, welche dazu führen, und alle leiten sich aus den angegebenen Verschiedenheiten in einfachster Weise ab.

Dabei kommt Kunstfertigkeit zur Geltung, die besonders auf Murano und den Inseln bei Venedig seit langer Zeit zu Hause ist.

Es gründet sich auf diese kleinen Objekte ein Handel, in dem Millionen jährlich umgehen, und zwar ist besonders der Orient großer Abnehmer. Weiter führt diese Kunstfertigkeit dazu, Stäbe aus Überfangglas in der mannigfaltigsten Weise zu gestalten, indem man im erweichten Zustande Eindrücke macht, dann auszieht und dabei dreht oder von neuem wieder einlegt usw.

Weißes Email und durchsichtiges Glas werden in gleicher Weise verbunden, so daß man Glasstäbe, die einen weißen Kern haben, erhält. Diese werden wieder erweicht, gedreht und gezogen und so weiße Spiralen in durchsichtigem Glase gebildet. Befestigt man dann mehrere solcher Stäbe auf einem aufgeblasenen, noch glühend weichen Becher und verschmilzt sie weiter mit diesem, so erscheint ein weißes Netz oder Gewebe im Innern des Glases.

Man sieht also, daß ein gewisser Unterschied in der Schmelzbarkeit — der natürlich wieder nicht so groß sein darf, daß sich beim Erkalten Risse bilden — ebenso wesentlich für alle diese Arbeiten ist wie die Farbe. Beides zusammen führt dazu, daß Glas in dem Kunstgewerbe ebenso vielseitige Benutzung findet wie in dem allgemeinen Gebrauch.

Diese Benutzung wird noch mannigfaltiger durch Verzierungen der Oberfläche des Glases, die ebenfalls ihrem Wesen nach leicht verständlich sind und viel Anwendung ermöglichen. Die Oberfläche wird verziert:

1. an heißen Gegenständen oder unter Anwendung heißer Glasmasse;
2. an richtig erkalteten und fertig geformten Gläsern.

1. Das mit regenbogenartigem Schein versehene und deshalb »Irisglas« genannte Glas wir hergestellt, indem man die noch heißen Gegenstände (an der Pfeife oder sonstwie) in einen trichterförmig hergestellten, erhitzten Muffelraum bringt, auf dessen Boden Salzgemische sich befinden, die flüchtige Produkte entstehen lassen; z. B. ist ein »Irispulver«:

Bariumkarbonat . . .	1 Teil
Strontiumkarbonat . .	0,5 Teile
Zinnchlorid	2 Teile

Daraus entstehen beim Erhitzen flüchtige Chloride, namentlich Chlorstrontium. Diese bilden auf dem Glaskörper einen leichten Anflug, der irisiert und natürlich nicht sehr haltbar ist.

Ferner kann man in Formen pressen, wie schon bei Darstellung der Flaschen erwähnt wurde, und bessere Wirkung hervorbringen, wenn die erhabenen Stellen nachher geschliffen werden.

Endlich kann man heißes und weiches Glas, wie schon erwähnt, mit feuchten Holzstäben usw. gut behandeln.

Man macht also sogenanntes Eisglas, d. h. Glas mit unregelmäßigen Vertiefungen, wenn man die noch heißen Glaskörper in eine entsprechende Höhlung, die mit feuchtem Stroh belegt ist, drückt. Das Stroh bildet dann eine wie gesprungen erscheinende Oberfläche und wird nachher ausgewaschen.

2. Völlig fertiges, erkaltetes Glas wird auf der Oberfläche gezeichnet und verziert durch Ätzen und Gravieren.

Fluorwasserstoff greift die Polysilikate des Glases ebenso an wie die Kieselsäure selbst; es entsteht Kieselfluorwasserstoff, und das Glas wird matt. Man überzieht den zu gravierenden Gegenstand mit Wachs, zeichnet in das Wachs oder trägt eine Graduierung ein, so daß einzelne Stellen des Glases frei werden, die Hauptmasse aber durch Wachs geschützt bleibt.

Die freien Stellen werden dann angegriffen und infolgedessen matt, wenn man Fluorwasserstoff zur Einwirkung bringt. Dies kann sowohl das Gas sein, als wäßrige Lösung.

Ferner kann man in Glas gravieren, unter Anwendung härterer Instrumente, mit der Hand und mit Stahlgriffeln.

Besonders aber hat das Anbringen von Zeichnungen und Zeichen auf der Glasoberfläche durch das Tilghmansche Sandstrahlgebläse Bedeutung gewonnen. Dieses Instrument beruht auf der seit langer Zeit bekannten Wirkung des vom Winde getragenen Sandes.

Nicht nur »gutta cavat lapidem« (der Tropfen höhlt den Stein aus); auch der Sand, wenn er von der Meereswelle oder dem Winde immer wieder auf dieselbe Stelle geschleudert wird, läßt seine Spuren zurück.

Ein auffallendes Beispiel dafür ist die riesenhafte, im Freien stehende Sphinx in Ägypten, die aus dem natürlichen Gestein an Ort und Stelle gemeißelt ist. Das Ohr des Sphinxkopfes ist etwa so groß wie ein erwachsener Mensch. Außer dem Kopfe ist die Brust, noch aus dem Wüstensande hervorragend, weithin sichtbar. Dabei bemerkt man, daß das Gestein aus härteren und weicheren Schichten besteht. Die weicheren sind durch den von dem Winde immer wieder dagegengeschleuderten Wüstensand bis zu merklicher Tiefe fortgenommen, während die härteren in Form diagonaler Streifen dieser Wirkung widerstehen.

Aber auch in Schweden, an der norddeutschen Küste und im Rheintal sind solche Wirkungen des Sandes auffallend, wo das Gestein aus verschiedenen Schichten besteht; sie sind, wenn man darauf achtet, überall als glatte Abschleifungen zu erkennen, wo der Sand durch die Gewalt des Windes regelmäßig anprallt.

Ebenso erklärt sich das Mattwerden von Glasscheiben, die häufig von feinem Sande, wie ihn der Wind mitführt, getroffen werden.

Denn die Kieselsäure ist härter als Glas und auch als manches Gestein. Sie wirkt also korrodierend, wenn man sie in kräftiger, geregelter Bewegung dagegenführt.



Fig. 86.

Dies geschieht mit Hilfe des Sandstrahlgebläses in allgemein benutzbarer Weise. Der den Sand bewegende Luftstrom ist ein saugender und wird nach Art des Injektors erzeugt, indem man Wasserdampf mit großer Geschwindigkeit durch ein feines Rohr führt, welches von einem weiteren, der Luft zugänglichen Rohr umgeben ist, so daß diese angesaugt wird.

Außer diesem Rohr hat der passend hergerichtete Apparat nur eine einzige Öffnung, und zwar am anderen Ende. Dort befindet sich gleichförmiger feiner Sand auf einer Schale dicht neben der Öffnung. Er wird von dem saugenden Luftstrom mitgerissen, wie von einem

starken Winde, und fliegt zunächst nach oben. Die Einrichtung des Apparats ist so gemacht, daß man zu gravierende Platten der Wirkung dieses schnell bewegten Sandes beliebig lange aussetzen kann.

Der Sand wird von der Schale aus gleichmäßig während längerer Zeit aufgenommen und in senkrechter Richtung nach oben geschleudert, so daß er die aufgelegte Glasplatte scharf angreift.

Er fällt dann zurück und wird von dem Luftstrom weitergeführt in einen ziemlich großen, mit Scheidewand versehenen Sammelkasten.

Den Apparat stellt die Figur 87 dar.

Damit nun dem Glase eine Zeichnung gegeben werde, legt man geeignete Schablonen auf, welche nur gewisse Stellen der Glasplatte freilassen. Die Schablonen sind aus Schmiedeeisen oder Kautschuk



Fig. 87. Sandstrahlgebläse.

und widerstehen infolge ihrer Elastizität lange Zeit, während das spröde Glas angegriffen und mattgerieben wird.

So kann auch Stein bearbeitet werden; Ornamente und Inschriften jeder Art sind anzubringen.

Wie nun für den Stein länger anhaltende Wirkung zweckmäßig ist, so lassen sich beim Glase merkwürdige Effekte hervorbringen, wenn Überfangglas nur oberflächlich bearbeitet wird, sowohl durch Ätzen, als durch Gebläse.

Insbesondere kommt bei dem Gebläse viel auf die Feinheit des Sandes an, und man erzielt besonders matte Zeichnung durch Anwendung von feuchtem, statt trocknem Sande.

Das Verfahren hat allgemeines Interresse, weil es beweist, daß geringe Unterschiede in der Härte genügen, um einen sehr deutlichen Angriff zu ermöglichen. Der Sand ist nicht viel härter als der Stein; aber die Bewegung verstärkt seine Wirkung.

Daher dient der Apparat auch um metallische Oberflächen zu reinigen. Das Metall widersteht, aber die Oxydschicht wird entfernt; nachher kann man das Eisenblech gut verzinken usw.

Dadurch ist die Fertigstellung der Glasgegenstände durch Bearbeitung der Oberfläche ihrem Wesen nach klargestellt.

Alles dies betrifft Gläser von normaler Beschaffenheit. Sie sind zwar nicht alle so zusammengesetzt, daß sie der für Normalgläser aufgestellten Formel entsprechen, aber sie sind insofern normal, als sie richtig gekühlt und überhaupt nach den angegebenen Regeln dargestellt wurden.

Als eine Abnormität ist das Hartglas zu erwähnen, d. h. Glas, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht zerbricht.

Die Entdeckung des Hartglases im Jahre 1874 hat nicht allein ungewöhnliches Aufsehen erregt, sondern ist hinsichtlich ihres unmittelbaren Wertes in so merkwürdiger Weise überschätzt worden, daß es sich lohnt, diese beiden Umstände klarzustellen.

Man muß sich dabei sehr alter Erzählungen erinnern, die bis zur Entdeckung des Hartglases in unserer Zeit vollständig als Fabeln galten und dann mit einem Male in vollem Umfange für richtig gehalten wurden, obwohl die Wahrheit auch hier in der Mitte liegt.

Zunächst haben Plinius[1]) und Cassius[2]) von Gläsern berichtet,

---

[1]) *Plinius Nat. Hist. 36, 195.* Ferunt Tiberio principe excogitato vitri temperamento, ut flexibile esset, totam officinam artificis eius abolitam, ne aeris, argenti, auri metallis pretia detraherentur, eaque fama crebrior diu quam certior fuit.

Man erzählt, daß unter Kaiser Tiberius eine biegsame Glasmischung erfunden worden sei, daß aber die ganze Werkstatt jenes Glasmachers vernichtet worden sei, damit nicht dem Kupfer, Silber und Gold sein Preis genommen würde. Es ist dies eine Erzählung, die lange Zeit umlief, aber mehr Verbreitung als Bestätigung fand.

[2]) *Cassius Dio 57, 21, 7* μετὰ δὲ ταῦτα προσελθόντος οἱ αὐτοῦ*) καὶ ἱκετείαν ποιουμένου κἀν τούτῳ ποτήριόν τι ὑαλοῦν καταβαλόντος τε ἐξεπίτηδες καὶ θλασθέν πως ἢ σύντριβὲν ταῖς τε χερσὶ διατρίψαντος καὶ ἄθραυστον παραχρῆμα ἀποφήναντος, ὡς καὶ συγγνώμης διὰ τοῦτο τευξομένου, καὶ ἀπέκτεινεν αὐτόν.

*) Es handelt sich um einen Techniker, der in Rom eine Säulenhalle, die sich gesenkt hatte, auf wunderbare Weise wieder gerade richtete und dafür von Tiberius zwar belohnt, zugleich aber aus Rom verwiesen wurde.

Als er aber danach zu ihm kam und sich aufs Bitten legte und dabei einen gläsernen Becher auf die Erde mit Absicht warf und diesen, der zerbeult oder vielmehr zusammengedrückt war, mit den Händen auseinanderbog und auf der Stelle wieder in Ordnung brachte, um dieserhalb Verzeihung zu erlangen, da ließ er ihn sogar töten.

welche frei waren von der sprichwörtlichen Zerbrechlichkeit. Viel weiter aber sind andere in ihren Erzählungen über solche Dinge gegangen; namentlich Suetonius, welcher berichtet, daß es einem römischen Künstler gelungen sei, zur Zeit des Kaisers Tiberius, dem Glase die Eigenschaft der Biegsamkeit zu erhalten, die es in heißem Zustande als Masse zeigt und in Form dünner Fäden auch noch verrät, wenn es kalt ist.

Sueton erzählt, daß dem Kaiser Tiberius Proben hämmerbaren Glases vorgelegt worden seien. Es zerbrach nicht, wenn man es hinwarf, sondern erhielt Beulen, welche der Verfertiger »otio et belle reparavit« (er glich sie mit dem Hammer wieder aus). Die Erzählung endet trübe. Der Kaiser stellte fest, daß der Manne der Einzige sei, welcher diese Kunst besaß, und ließ ihn dann enthaupten, um die Sache aus der Welt zu schaffen: *»decollari jussit«* sagt Suetonius. Er rechtfertigte seine Handlungsweise kurz, indem er sich zu seiner Umgebung wandte und sagte: »Wenn so etwas allgemein würde, müßte ja das Gold seinen Wert verlieren,« *»nam si hoc scitum sit, aurum pro luteo haberemus«* (vgl. auch *Petronii satirae 51.*) [1]).

So weiß man von dem merkwürdigen Glase nichts weiter; aber man weiß wohl, daß viele dieser Erzählungen unrichtig sind.

---

[1]) *Petronii satirae 51.* Fuit tamen faber, qui fecit phialam vitream, quae non frangebatur. admissus ergo Caesarem est cum suo munere, deinde fecit reporrigere Caesarem et illam in pavimentum proiecit. Caesar non pote valdius quam expavit. at ille sustulit phialam de terra; collisa erat tamquam vas aeneum; deinde malleolum de sinu protulit et phialam otio et belle correxit. hoc facto putabat se solium Iovis tenere, utique postquam Caesar illi dixit: „numquid alius scit hanc condituram vitreorum?" vide modo. postquam negavit, iussit illum Caesar decollari: quia enim, si scitum esset, aurum pro luteo haberemus.

Es hat aber einen Glasmacher gegeben, der eine gläserne Trinkschale herstellte, die sich nicht zerbrechen ließ. Der wurde also mit seinem Geschenk beim Kaiser vorgelassen; dann ließ er sich die Schale vom Kaiser zurückreichen und warf sie auf den Estrich. Der Kaiser entsetzte sich über die Maßen. Der andere aber hob die Glasschale von der Erde auf; sie war zerbeult wie ein bronzenes Gefäß; dann holte er ein Hämmerchen aus dem Schurz hervor und brachte die Schale gemächlich wieder in Ordnung. Als er dies getan hatte, glaubte er den Thron Jupiters zu besitzen, zumal nachdem der Kaiser ihn gefragt hatte: »Versteht sich noch ein anderer auf diese Art der Glasbereitung?« Paß nur auf. Als er mit »nein« geantwortet hatte, ließ ihn der Kaiser enthaupten, weil wir nämlich, wenn die Sache bekannt geworden wäre, Gold für Dreck ansehen würden.



Nachdem man deshalb angenommen hatte, daß dies alles Fabel sei, wendete sich die öffentliche Meinung plötzlich dahin, daß alles richtig oder wenigstens möglich sei, als im Jahre 1874 Roger de la Bastie durch sein »verre trempé« zeigte, daß in der Tat Glaswaren herzustellen seien, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen unzerbrechlich waren. Diese ließen sich sowohl aus Calciumalkaliglas herstellen, als auch aus Bleiglas. Er fertigte Gegenstände, die man stark werfen kann, ohne daß sie brechen oder springen.

Der Wert dieser Erfindung wurde dann überschätzt, wie aus Folgendem hervorgeht. Der »Verband deutscher Glasindustrieller« bot dem Erfinder, nachdem er drei Experten hingeschickt und sich über die Beschaffenheit der Produkte unterrichtet hatte, für sein in Deutschland durch Patente geschütztes Recht mehrere Millionen Mark. Die Verhandlungen kamen jedoch nicht zum Abschluß, weil de la Bastie hartnäckig pro Kopf des Deutschen einen Franken, also nach damaliger Bevölkerung 40 Millionen Franken forderte.

Wenn nun das Verfahren in der damals patentierten Form heute für wertlos gilt, ist offenbar die Bedeutung der Sache in einem Maße überschätzt worden — und zwar von Sachverständigen —, wie man es selten wieder findet.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich folgendes. Das Wesen des Verfahrens liegt in einem schnelleren Abkühlen des zu härtenden Glases in Bädern von Talg oder Öl. Diese Bäder haben gewöhnlich 150—300°; man bringt die wieder zur Rotglut (700—800°) erhitzten, fertig geformten Gegenstände rasch hinein. Der Unterschied gegenüber der gewöhnlichen Art der Kühlung erscheint nicht groß. Aber die Flüssigkeit kühlt eben doch viel schneller als die Luft. Auch ist die Temperatur noch niedriger zu nehmen; bei besonders leicht schmelzenden Bleigläsern nimmt man sogar Bäder von 60—120°.

Dazu, daß de la Bastie sein Glas »trempé«, d. h. eingetaucht nennt, und dadurch an den gehärteten Stahl erinnert, welcher »acier trempé« heißt, muß man bemerken, das beides nicht gleich ist. Im Stahl geht, wie erörtert, beim Härten eine Veränderung des Kohlenstoffes vor, und Entsprechendes ist hier nicht anzunehmen.

Auch physikalisch ist der Vorgang etwas anders, weil der Stahl ein guter, das Glas aber ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. Hier wird also nur die äußere Schale hart; die innere Masse des Glases kommt in einen anderen Zustand. Dem raschen Erstarren der Schale, welches als erste Folge der Abkühlung eintritt, kann die innere Masse nicht folgen; es bilden sich also im Innern unnatürliche Spannungen, die man beim Zerbrechen als größere Nachgiebigkeit, abnorme Sprödigkeit erkennt.

Diese Verschiedenheiten der Oberfläche und der inneren Masse werden um so größer, je schroffer die Temperaturunterschiede und je dicker die Massen sind.

Sind demnach die hier gewählten Unterschiede nicht so groß, wie bei den Glastränen, welche feuerflüssig in Wasser fallen, oder bei den Bologneser Flaschen, welche möglichst schnell in Luft von gewöhnlicher Temperatur abgekühlt werden, so mußte doch mit der äußeren Härte, welche allerdings erzielt wird, ähnliche Empfindlichkeit gegen besondere Anstöße, wie sie Glastränen haben, verbunden gehen, wenn man nach der gegebenen Vorschrift arbeitete. Dies zeigte sich zuerst.

Die Hartglasgegenstände zerbrachen allerdings nicht wie gewöhnliches Glas, aber sie zersprangen, wenn zufällig ihre empfindliche Stelle getroffen wurde, auch bei Erschütterungen, so daß von den Erzeugnissen de la Basties wohl nichts mehr übrig sein wird. Sie sind verschwunden wie diejenigen des Glaskünstlers aus der Zeit des Kaisers Tiberius.

Weitere Beschäftigung mit dem Gegenstande ergab allerdings, daß man Besseres machen kann, wenn man auf die erste Kühlung in den Bädern eine zweite mit ganz besonderer Sorgfalt anschließt. Bringt man den Hartglasgegenstand in einen Kühlraum, der genau seine Temperatur hat, und läßt man diesen Kühlraum äußerst langsam, von Grad zu Grad erkalten, so gleichen sich die Unterschiede des Äußeren und des Inneren in der Masse besser aus. So sind die jetzigen Hartgläser gemacht.

Das sind aber Feinheiten, die in einen großen regelmäßigen Betrieb nicht passen, weil jeder Gegenstand aus der ersten Kühlung mit schwer zu bestimmender Temperatur hervorgeht. Die Folge ist, daß viele Stücke nachher Risse bekommen und als unbrauchbar auszuschalten sind, so daß nur wenige gut und damit unverhältnismäßig teuer werden: ausgesuchte Stücke.

Immerhin ist die Anregung nicht zu unterschätzen, die durch solche Entdeckung gegeben wird. Man sieht, daß man die Eigenschaften des Glases nicht als etwas Gegebenes hinzunehmen hat, sondern daß man sie beeinflussen kann, und zwar mit auffallenden Ergebnissen.

So findet Hartglas in einzelnen Fällen Benutzung z. B. für Wasserstandsgläser bei Schiffskesseln.

So hat Schott in neuerer Zeit unter dem Namen »Verbundglas« Röhren und andere Hohlgefäße hergestellt, welche gegen Temperaturunterschiede viel weniger empfindlich sind als gewöhnliches Glas. Sie bestehen aus Glassorten, welche verschiedene Ausdehnung in der



Wärme erfahren und welche man nach Art des Überfangglases vereinigt hat, sodaß die Röhren usw. aus zwei Schichten bestehen.

Dieses Glas kann z. B. auf Temperaturen von mehr als 200° erhitzt werden und sofort in kaltes Wasser fallen, ohne zu springen. Das ist praktisch von Bedeutung, weil z. B. Wasserstandsgläser auf Lokomotiven, die recht heiß werden, dadurch springen, daß Schnee oder Eis von außen darauf fällt und bei »Verbundglas« solche Übel vermieden werden. Es eignet sich auch für Lampenzylinder und chemische Apparate.

Viel wichtiger aber ist, im allgemeinen festzuhalten, daß das Glas kein chemisches Individuum ist und schon deshalb keine ganz bestimmten Eigenschaften hat.

Die letzteren hängen, wie in der Einleitung gezeigt, von der Zusammensetzung und von physikalischen Verhältnissen ab. Man hat also in dem Glase einen Stoff unter Händen, an dem sich noch manches ändern und verbessern läßt, wenn die Vorgänge, die zu dieser oder jener Eigenschaft führen, richtig erkannt und dann beeinflußt werden.

Es ist nun zweckmäßig, an die allgemeine Einteilung der Silikate zu erinnern. Dabei wurden als erste Klasse diejenigen der Alkalien, das Wasserglas aufgeführt. Auch in der zweiten Klasse spielen die Alkalien noch eine wichtige Rolle. Das »Glas« enthält regelmäßig Alkali.

Allerdings wurde ein Bleisilikat, welches ungefähr der Formel $PbSiO_3$ entspricht, mit angeführt und erwähnt, daß Thallium die Alkalien vertreten kann. Aber diese Ausnahmen bestätigen nur die Regel des Alkaligehalts.

Wie nun viele Vorzüge des Glases, namentlich die Schmelzbarkeit, damit zusammenhängen, so ist andererseits das Glas der Einwirkung von Wasser in der früher erörterten Weise zugänglich, eben weil es Alkalien enthält.

Die Beständigkeit gegen Wasser wird bei den nun folgenden alkalifreien Silikaten so groß, daß sie unter allen Umständen genügt. Silikate des Calciums allein haben schon diese Eigenschaft; dazu kommen Silikate von Calcium und Aluminium. Die einfacher und die verwickelter zusammengesetzten spielen ihre Rolle in der dritten Gruppe, die bei der allgemeinen Einteilung angeführt wurde, bei

Mörtel und Zement.

Der gewöhnliche Luftmörtel, der ganz allgemein mit dem Erfolge verwendet wird, daß er erhärtet und die Bausteine miteinander fest

verkittet, besteht aus gelöschtem Kalk und Sand. Bei dem Prozesse des Erhärtens wirkt natürlich Calciumhydroxyd auf die Kieselsäure ein; die Silikatbildung erfolgt aber sehr langsam und hat in diesem Zusammenhange keine Bedeutung.

In der Tat erhärtet der Luftmörtel, weil der Kalk Kohlensäure anzieht. Das entstehende Karbonat wird unter Abgabe von Wasser hart wie Marmor, und die Hauptmenge der Kieselsäure wird eingeschlossen, so daß eine feste, dauerhafte Masse entsteht.

Diese Masse bildet den gewöhnlichen Überzug einer jeden gemauerten Wand; da das Festwerden stattfindet, indem das Wasser durch Kohlensäure verdrängt wird, so werden die von gemauerten Wänden umschlossenen Räume erst bewohnbar, wenn der Prozeß zu Ende ist. Bis dahin ist die Abgabe von Feuchtigkeit zu stark.

Anders verläuft der Prozeß, wenn Ätzkalk auf Kieselsäure bei Abwesenheit von Kohlensäure, aber unter Mithilfe von Wasserdampf und zwar bei höherer Temperatur reagiert. Dann ensteht ein Kalkhydrosilikat.

Die in den letzten Jahren zu besonderer Bedeutung gekommene Kalksandsteinindustrie macht hiervon Gebrauch. Die in und bei Berlin befindlichen Hartsteinwerke fertigen alljährlich allein 400 Millionen Steine aus Sand und Kalkhydrat im Verhältnisse von etwa 10 : 1, indem sie das Gemenge durch Schlagstempelpressen in Formen schlagen und die Steine nachher in Druckgefäßen, die zur Aufnahme von 1—2000 Steinen eingerichtet sind, einen Dampfdruck von 10 Atmosphären aussetzen.

Dabei spielt die Kieselsäure bzw. das gebildete Silikat schon nicht mehr bloß eine Nebenrolle. Außerdem treten die Silikate in den Vordergrund bei den sogenannten Zementen.

Das Wort caementum ist altlateinisch; der Vorgang des Erhärtens gewisser natürlicher Zemente war den Römern geläufig, wie in römischen Bädern zu sehen ist.

Die Erklärung des Vorgangs aber gehört der Neuzeit an und ist etwa folgende. I. Wenn Aluminiumsilikate und zwar solche, die natürlich vorkommen, durch Erhitzen mit Kalk zerlegt werden, so hat man z. B.:

$$\underset{\text{Kalk}}{2\,CaO} + \underset{\text{(Disthen)}}{SiO_5Al_2} = \underset{\text{Calciumsilikat}}{SiO_3Ca} + \underset{\text{Calciumaluminat,}}{Al_2O_4Ca}$$

oder auch:

$$\underset{\text{Ton}}{Si_2O_7Al_2} + \underset{\text{Kalk}}{6\,CaO} = \underset{\text{Dicalciumsilikat}}{2\,(SiO_4Ca_2)} + \underset{\text{Dicalciumaluminat.}}{Al_2O_5Ca_2}$$

also im Allgemeinen Bildung eines Calciumsilikats und eines Aluminats.

Auf solche Gemenge wirkt das Wasser ein, und zwar auf beide

Bestandteile derselben. Es folgt der Übergang des Silikats in Hydrosilikat, welches gallertartig ist und die Masse verbindet. Zum Beispiel hat man:

$$\underset{\text{Calciumsilikat}}{SiO_4Ca_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Calciumhydrosilikat}}{SiO_4CaH_2} + \underset{\text{Kalkhydrat.}}{Ca(OH)_2}$$

Die Menge des Kalkhydrats wird noch dadurch vermehrt, daß die Aluminate in wäßriger Lösung zerfallen. Wenn dann die Luft zutreten kann, so wird Kohlensäure gebunden, was ebenso zum Festwerden der Masse beiträgt.

Aus dem losen Pulver wird also eine feste Masse; diese verkittet zwei Steine miteinander oder haftet als fester Überzug an einer aus Steinen gebildeten Unterlage.

Natürlich nimmt dieser Vorgang Zeit in Anspruch. Das sogenannte »Abbinden« des Zements, d. h. das erste Festwerden tritt bald ein; aber es dauert lange, bis daraus die bekannte steinharte Masse, ein brauchbarer Zementboden geworden ist.

Nach dieser Erklärung des Vorgangs versteht man das natürliche Vorkommen der Zemente.

Vorgänge, wie die bezeichneten, können in der Natur leicht zustande kommen. Wenn ein Gestein, dessen wesentliche Bestandteile Kalkstein und Ton sind, durch vulkanische Tätigkeit erhitzt wird, entweicht zunächst Kohlensäure und es bleibt ein Gemenge zurück, welches weiterer Veränderung zugänglich ist.

Diese ist aber von den Umständen abhängig. Hört die Erhitzung auf und tritt Wasser zu, so zerbröckelt das Gestein, weil kaustischer Kalk, wenn er Wasser aufnimmt, sein Volumen so vermehrt, daß Sprengwirkung eintritt, wie bei Besprechung des Kalks erwähnt wurde. Hält aber die hohe Temperatur noch an, so wirkt der kaustische Kalk im Sinne der gegebenen Gleichungen. Dann entsteht ein natürlicher Zement, und zwar, wenn der Kalk in genügender Menge vorhanden ist, durch die ganze Masse hindurch brauchbarer Zement, d. h. ein Gemenge, welches anfängt festzuwerden, wenn man Wasser und Luft zubringt.

Als solche zum Teil schon von Griechen und Römern benutzte, noch heute unerschöpfte Vorkommen sind zu nennen:

1. Santorinerde. Sie stammt von den griechischen Inseln Santorin, Therasia, Asprosini usw., die wesentlich aus einem Gemenge der erwähnten Silikate bestehen und allmählich abgetragen werden. Die Inseln sind durch vulkanische Tätigkeit gehoben worden.

2. Puzzuolane, pulvis puteolanus von Puteoli bei Neapel,

ähnlich zusammengesetzt, schon von den römischen Kaisern benutzt; pulvis Bajanus von Bajae.

3. Traß oder Duckstein aus dem Brohl- und Nettetal in der preußischen Rheinprovinz, aus dem vulkanischen Herde der Eifel stammend.

Daran schließt sich eine dem allgemeinen Bedarf entsprechende, sehr große Fabrikation, welche Aluminiumsilikate durch Glühen mit Kalkstein aufschließt, nach dem Vorbilde des durch Vulkane bewirkten Prozesses. Dazu dient z. B. ein absichtlich hergestelltes Gemenge von Ton und Kalkstein. Auch kommen Gesteinarten vor, welche ungefähr diesem Verhältnis entsprechen und daher beim Brennen hydraulischen Mörtel liefern. Zum Beispiel ist der Ammonitenkalk ein solches Gestein.

Indem man dieses benutzt, vermeidet man alle die Unregelmäßigkeiten, welche bei dem Naturprodukt infolge der ungleichen Mischung entstehen. Es wird nicht nur vor dem Glühen zerkleinert, sondern zugesetzt oder ergänzt, was an richtigem Verhältnis fehlt.

Also ergeben sich folgende, in großem Umfange auszuführende Arbeiten.

Alles ist zunächst ganz fein zu pulverisieren, in manchen Fällen — wenn Kieselsteine u. dgl. vorhanden sind — durch Schlämmen zu reinigen und gewöhnlich in geeignetem, durch die Analyse festgesetztem Verhältnis zu vermischen.

Dann werden etwa 10 % Wasser zugesetzt und eine knetbare Masse hergestellt, die in Ziegelform gepreßt und in dieser Form gebrannt wird. Man geht bis zur Weißglut und erhält klinkerartige Massen, die pulverisiert werden und Pulver von großer Dichtigkeit liefern.

Das sind Arbeiten, welche schon häufig erwähnt wurden, und welche bei den Tonwaren noch in mancher Beziehung zu erläutern sind.

Was die Brennöfen betrifft, so ist dies ein großes Anwendungsgebiet für rotierende Öfen, die zuerst bei Soda Erwähnung fanden, geworden. Die Beheizung der »Drehrohröfen« erfolgt der Regel nach durch Einblasen eines Gemenges von Kohlenstaub und Luft, dem die pulverförmige Zementrohmasse entgegenströmt. Hierbei ist es freilich nicht zu vermeiden, daß ein nicht unerheblicher Teil der letzteren aus dem Drehrohrofen wieder herausgetrieben wird und deshalb in besonderen Kammern aufgefangen werden muß. Die Anwendung einer Entstaubungsanlage [1]) dürfte sich auch in diesem Falle wohl empfehlen.

Auf die Messung der Temperatur ist bei Tonwaren einzugehen.

---

[1]) Vgl. Seite 319.



Das Produkt heißt, sofern es aus Aluminiumsilikat und Calciumkarbonat, d. h. aus Ton und Kalkstein oder Kreide, erhalten wurde: Portlandzement, weil diese Fabrikation sich zuerst in Portland entwickelte.

Aluminiumsilikate entstehen nun aber auch als Rückstände anderer Industrien. Namentlich der Hochofenbetrieb liefert große Mengen von Schlacken, welche, wie bei Eisen erörtert wurde, Silikate sind und nicht selten natürlich vorkommenden Silikaten gleichkommen.

Daher kommt jetzt auch sogenannter Eisenportlandzement in Aufnahme, d. h. ein mit Benutzung der Schlacke der Eisenhütten hergestelltes Produkt. Die Schlacke kann mit Wasser granuliert oder mit Kalk bzw. Magnesium- oder Eisensulfatlösung in feuerflüssigem Zustande abgespritzt werden. Doch ist allgemeiner gebräuchlich, dem Schlackensande Kalkstein zuzusetzen und im Schachtofen zu brennen.

Anwendung und Untersuchung der Zemente.

Der Vorzug des Zements gegenüber dem gewöhnlichen Kalkmörtel besteht in der großen Beständigkeit gegenüber dem Wasser. Der Kalkmörtel unterliegt zufolge seiner größeren Porosität dem Angriffe des Wassers, namentlich wenn es Kohlensäure enthält. Es bilden sich lösliche Bikarbonate. Zement ist dagegen ein dichtes Gefüge unlöslicher Silikate und anderer, dem Eindringen des Wassers in das Innere sich widersetzenden Verbindungen.

Es werden deshalb alle Behälter und Leitungen, bei denen es auf Dichtigkeit ankommt, zementiert. Jedoch ist Widerstandsfähigkeit gegen Säuren nach der Zusammensetzung der Zemente nicht zu erwarten. Am meisten greifen diejenigen Säuren an, welche mit Kalk lösliche Salze bilden, Salzsäure, Essigsäure usw.

Schwefelsäure bildet zunächst schwerlöslichen Gips, lockert aber doch den Zusammenhang des Ganzen. Deshalb sind, um ein Beispiel zu nehmen, zementierte Behälter und Leitungen für Nitroglyzerin gut, wenn es entsäuert ist, aber nicht, solange es Reste der Nitriersäuren enthält.

Eine besondere Anwendung des Zements ist die schon bei den Dynamitmagazinen erwähnte Herstellung von »Beton«. Mit grobem Kies oder zerschlagenen Steinen bildet der Zement durch allmähliches Abbinden eine feste Wand. So werden Fundamente für Leuchttürme und für Wasserbauten aller Art durch große Quadern aus Beton hergestellt, auf denen sich dann das übrige, ebenfalls mit Zement zusammengefügt, anschließt.

Die Untersuchung der Zemente hat ihre allgemeine Bedeutung

und ist mit Rücksicht auf die unbestimmte Zusammensetzung der Rohstoffe und der Produkte durch Vereinbarung festgesetzt worden.

Diese bezieht sich auf Abbindezeit, Beständigkeit des Volumens, Zug- und Druckfestigkeit.

Die Sache steht wie bei dem Schießpulver: die Wirkung hängt nicht allein von dem Mengenverhältnis der Bestandteile, sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit ab. Denn auch der Zement ist kein lockeres Gemenge. Wie das Schießpulver durch Pressen und Gelatinieren, so wird der Zement durch den bis zum Sintern ge-

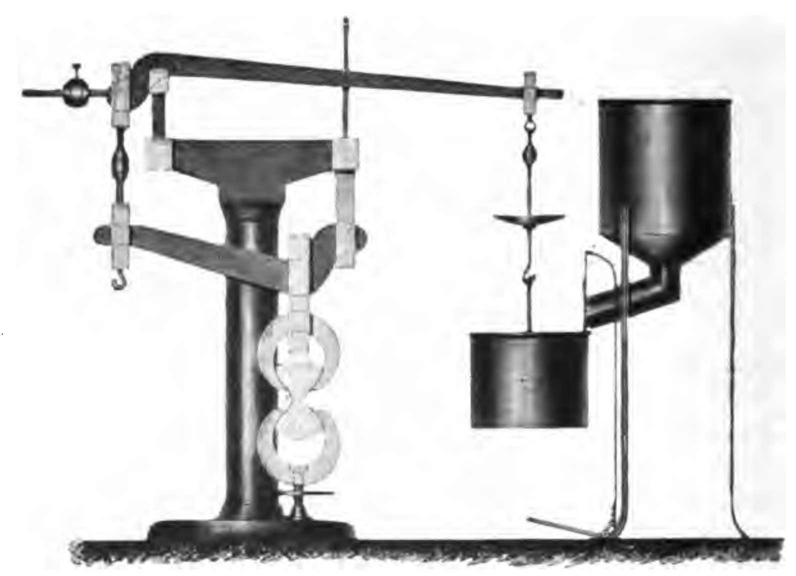


Fig. 88. Apparat zur Prüfung von Zement.

triebenen Glühprozeß stark verdichtet. Deshalb ist auch hier die Probe auf das Verhalten beim Gebrauch unerläßlich.

Ein lemniskatenförmiges Stück aus Zement wird zwischen zwei Bügel eingespannt und zum Zerreißen gebracht, indem man Schrot in das durch Vermittlung eines Wagebalkens damit verbundene Gefäß fließen läßt. Sobald das Stück reißt, sinkt das Gefäß und schiebt dadurch eine Platte vor das zufließende Schrot. Das Gewicht gibt also jedesmal den Maßstab für die Zugfestigkeit.

Dazu dient ein Apparat wie der in Figur 88 gezeichnete.

Die Zugfestigkeit, welche passend geformte Stücke zeigen, wird ermittelt nachdem sie erst einen Tag an der Luft gelegen haben und dann während drei bis vier Wochen unter Wasser erhärtet sind.

Ähnliche Apparate dienen zur Ermittlung der Druckfestigkeit. Im ganzen gibt es viele, sehr genau ausgearbeitete Proben auf diesem Gebiete.

Tonwaren.

Endlich bleiben in der Gruppe der Silikate nach der gegebenen Einteilung die Aluminiumsilikate als solche zu besprechen. Sie bilden die Grundlage der ganzen Keramik, d. h. sie sind Hauptbestandteile aller Tonwaren. Die Keramik ist nicht nur eine selbständige und vielseitig entwickelte Industrie; sie hat so viel Rücksicht auf künstlerische Anforderungen zu nehmen, daß hier nur Allgemeines über Rohstoffe, Apparate und Arbeitsmethoden Platz finden kann.

Ein Zweig der Keramik erscheint geeignet, vorangestellt zu werden, weil er die einfachsten Betriebsverhältnisse hat und deshalb für viele andere maßgebend ist.

Als solchen Zweig kann man die Porzellanindustrie ansehen, weil sie erstens die reinsten Aluminiumsilikate verarbeitet und zweitens auch in den Zusätzen, die zu machen sind, im ganzen Maß hält, so daß sich daran anknüpfend allgemeine Gesichtspunkte aufstellen lassen.

Mit besonderer Rücksicht auf diese folgen daher:

I. Die wesentlichen Eigenschaften der Aluminiumsilikate.

Die häufig mit dem chinesischen Namen »Kaolin« und dem deutschen Namen »Tone« bezeichneten Naturprodukte sind Hydrate und als solche zu unterscheiden von wasserfreien Silikaten, wie sie bisher in die Gleichungen eingesetzt wurden.

Man hat gewöhnlich $Si_2O_9Al_2H_4$ und kann diese Verbindung als eine Aluminium-Kieselsäure auffassen,[1]) entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{c} \mathrm{OH} \\ \cdot \\ \mathrm{HO \cdot SiO_2 - Al} \diagdown \\ \mathrm{HO \cdot SiO_2 - Al} \diagup \end{array} \mathrm{O} \\ \begin{array}{c} \cdot \\ \mathrm{OH.} \end{array}$$

Sie saugt begierig Wasser ein und zeigt dann die für alle Benutzungen wesentliche Eigenschaft der Plastizität.

Man kann das mit Wasser richtig durchgearbeitete Aluminiumsilikat mit glatten Flächen versehen, indem man schneidet, und zwar geschieht dies in der Praxis nicht mit Messern, welche natürlich viel Widerstand finden, sondern mit gespannten Drähten; man kann zwei Stücke wieder vereinigen, ohne daß die Verbindung zu erkennen ist; man kann auswalzen und abformen oder auch freihändig Form geben.

[1]) Vgl. W. Pukall, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 43, 2100 (1910).

Alles dies erinnert zunächst an das beim Gips Vorgeführte. Man hat wieder eine plastische Masse. Das Verhalten des Aluminiumhydrosilikats ist aber von dem des Calciumsulfats zu unterscheiden, insofern die Masse nicht erstarrt, auch nicht eine bestimmte Menge von Wasser chemisch gebunden wird. Das Wasser bleibt mechanisch beigemengt, die Masse bleibt zunächst weich. Sie kann aber viel fester gemacht werden als Gips in irgendeiner Form.

Die dem plastischen Kaolin, dem Gemenge von Hydrat und Wasser gegebene Form bleibt beim Trocknen erhalten, ohne recht fest zu werden, beim Glühen aber wird sie steinhart und ist dann sehr beständig.

Mit dem Übergang in diese steinharte Masse findet eine Veränderung des Silikats statt:

$$Si_2O_9Al_2H_4 = 2\,H_2O + Si_2O_7Al_2 \text{ d. i. } Si_2O_5(AlO)_2.$$

Das Hydrat wird in Anhydrid verwandelt. Diese Veränderung ist mit besonders wichtiger Verschiebung der Eigenschaften verbunden. Die Masse verliert ihre Weichheit und wird sehr hart. Der Übergang ist außerdem mit merklicher Zusammenziehung verbunden, die man das »Schwinden« nennt. Reiner Kaolin schwindet beim Glühen um ein Sechstel, unreine Tonarten verkleinern ihr Volumen um 20—40%. Dieser Vorgang findet bei reinem Kaolin ganz regelmäßig statt, so daß ein geglühtes Stück genau die Eindrücke der Form wiedergibt, nur etwas verkleinert. Bei unreinem Ton kann es natürlich Unregelmäßigkeiten geben, wenn die Nebenbestandteile ungleich verteilt sind.

Die geglühte Masse, das Anhydrid, ist nicht mehr plastisch. Es saugt wohl Wasser ein, wird aber nicht knetbar und formbar.

Geglüht oder nicht geglüht, ist das Aluminiumsilikat in hohem Grade widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse; abgesehen von der erwähnten Wasserabgabe auch gegen Hitze. Es wird unter den gewöhnlichen Bedingungen des Gebrauchs und der Verarbeitung weder zersetzt noch geschmolzen.

Auch durch lange Behandlung mit Wasser — beim Schlämmen — wird die Plastizität nur erhöht, sonst nichts verändert.

Vorkommen. Aluminiumsilikate sind in der Natur sehr verbreitet, aber selten rein und weiß. Das hängt mit der Bildungsweise zusammen. Diese ist wichtig, weil sich die ganze umfangreiche Benutzung auf die natürlichen Vorkommen stützt. Besondere Darstellung der Aluminiumsilikate gibt es nicht, sondern nur Reinigung nach besonderen Verfahren und Zurichtung für bestimmte Zwecke.

Was die Entstehung in der Natur betrifft, so ist das Aluminiumsilikat gewöhnlich ein Produkt der Verwitterung von »Feldspat«.



Feldspat ist ein Sammelbegriff wie Alaun; man hat z. B.:

Kali-Feldspat, Orthoklas . . . Si_3O_8AlK
Natron-Feldspat, Albit . . . . Si_3O_8AlNa;

Als Hydrat von zwei Atomen Silicium hat man ferner $Si_2Al_2O_9K_2H_2$. Das letztere ist so aufzufassen, daß Wasserstoffatome in mit Aluminium verbundenen Hydroxylgruppen vorhanden sind:

$$\begin{array}{l} Si \begin{cases} OK \\ O_2 \cdot Al \cdot OH \end{cases} \\ | \\ Si \begin{cases} O_2 \cdot Al \cdot OH \\ OK. \end{cases} \end{array}$$

Diese Wasserstoffatome sind dann auch noch ersetzbar, da Aluminate in der früher erörterten Weise entstehen können. So gibt es kalium- und calciumhaltige und anders zusammengesetzte Feldspate.

Die Feldspate bilden einen Teil der Schicht des Urgebirges, welches unseren Erdkörper umgibt. Das bedeutet zunächst: sie sind in der ganzen Welt sehr verbreitet. Zugleich hängt damit zusammen, daß selten ein Feldspat frei von Beimengungen ist.

Denn an dem Urgebirge nehmen andere Mineralien teil, z. B. Quarz und Glimmer, d. h. Kieselsäure und Silikat, so daß im ganzen Granit, Syenit, Porphyr als Feldspat enthaltende Gesteinsarten anzunehmen sind. Also sehen die natürlich vorkommenden Feldspate sehr verschieden aus: häufig dunkel, auch mit Farbenspiel auf der geschliffenen Oberfläche, wie z. B. der Labrador, d. i. ein gemischter Feldspat, Natrium und Calcium neben Aluminium enthaltend, also dem Hydrat entsprechend.

Alle diese Feldspate sind nun, da sie Alkalimetalle enthalten, nicht so schwer veränderlich wie die Kaoline. Sie schmelzen bei ereichbaren Temperaturen und zwar, wenn sie rein sind, zu klaren Gläsern bei etwa 1400°. In der Tat weicht die Zusammensetzung des Feldspats von derjenigen des Glases nicht sehr ab, namentlich nicht, wenn Calcium und Alkalien vorhanden sind. Es ist daher noch eine Ähnlichkeit vorhanden: die Feldspate werden durch die Einwirkung des Wassers verändert wie Glas. Sie haben sogar die Neigung, Wasser zu binden und zu verwittern. Dieser wichtige Vorgang führt zu Aluminiumsilikaten, natürlich nicht in kurzen Zeitläuften.

Da aber diese Einwirkung seit Jahrtausenden fortgeht, so kommt sie jährlich bei großen Massen von Feldspat zu einem Abschluß, den man durch folgende Gleichung veranschaulichen kann:

$$\underset{\text{Feldspat}}{2\,Si_3O_8AlK} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} = \underset{\text{Ton}}{Si_2O_9Al_2H_4} + \underset{\text{Wasserglas}}{2\,SiO_3HK} + \underset{\text{Kieselsäure.}}{2\,SiO_3H_2}.$$

Dies wird verwickelter, wenn die Feldspate weniger einfach zusammengesetzt sind, bedeutet aber immer eine Spaltung.

Es bestätigt die allgemeine Regel, daß Doppelsilikate, welche Alkalien enthalten, viel veränderlicher sind als alkalifreie. Da nun durch den Vorgang von neuem ein leicht veränderliches Alkalisilikat, ein »Wasserglas« gebildet wird, so kann eine weitere Spaltung hinzukommen.

Im ganzen entsteht also das Aluminiumsilikat unter wechselnden Bedingungen, erstens weil Feldspat verschieden ist und häufig Beimengungen hat, welche sich wieder dem Aluminiumsilikat beimischen, wenn auch Wasserglas als solches in Lösung entführt wird; zweitens weil Wasserglas weiter an Ort und Stelle zerfallen kann, sodaß ein neues unlösliches Produkt entsteht:

$$2\,SiO_3HK = SiO_2 + H_2O + SiO_3K_2.$$

Dann wird die Menge der freien Kieselsäure größer, als die aus der ersten Gleichung schon abzuleitende ist. Andererseits kann die Kieselsäure völlig entfernt werden, wenn sämtliche Produkte der Verwitterung durch Wasser fortgeschwemmt werden und sich an anderer Stelle wieder absetzen. Denn in diesem häufig eintretenden Falle sondert sich alles nach dem spezifischen Gewicht. Die Kieselsäure und auch vieles andere wird vorher abgesetzt; nachher folgt das Aluminiumsilikat, weil es leicht ist.

Daraus folgt, daß sich die reinsten Tonarten auf sekundärer Lagerstätte finden, und daß im ganzen kein Ton dem anderen völlig gleich ist. Man sieht sogar voraus, daß bei den unreineren, gefärbten Arten von Ton sehr große Unterschiede vorhanden sind. Dies erklärt sich aus der Art und Weise ihrer Entstehung.

Danach ist zu sagen: Kaolin ist das reinste natürlich vorkommende Aluminiumsilikat, aber auch dieses enthält meistens Nebenbestandteile. Die Unterscheidung von der großen Zahl anderer, später zu besprechender, für die Praxis sehr wichtiger Tonarten liegt zunächst darin, daß der Kaolin weiß ist oder sich weiß brennt, wenigstens beim Glühen keine braune oder sonstige Färbung annimmt.

Fundorte solcher Kaoline, d. h. von Aluminiumsilikat, welches außerdem Gesteinsrückstände enthält, aber nach zweckmäßiger Reinigung weiß ist und weiß bleibt, sind z. B.:

1. deutsche: Morl, Sennewitz und Trotha bei Halle. Diese liefern den Rohstoff für die Berliner Porzellanmanufaktur. Löthain Seilitz und andere Orte bei Meißen; dort entnimmt die Meißener Fabrik ihren Bedarf. Beide sind durch Verwitterung von Porphyr entstanden und sich im ganzen sehr ähnlich;



2. österreichische: Zedlitz bei Karlsbad in Böhmen; Brenditz in Mähren; Prinzdorf in Ungarn;
3. französische: St. Yrieux bei Limoges;
4. englische: Cornwall für »cornish stone«;
5. China und Japan.

Mit diesen Vorkommen hängen die meisten im Laufe der Zeit berühmt gewordenen Fabriken von Tonwaren zusammen.

Verarbeitung der Kaoline auf Porzellan. In dem besonderen Zweige der Tonwarenindustrie, der Porzellan herstellt, spielt neben dem Kaolin der Feldspat eine große Rolle, wie sich aus folgender geschichtlichen Entwicklung der Sache ergibt.

Die Bezeichnung »Porzellan« wird wohl am richtigsten auf porcella, den Namen einer Muschel, zurückgeführt. Als muschelartige Gebilde (opera porcellanea) erschienen den Europäern bis zum Anfange des 18. Jahrhunderts gewisse aus China kommende, dünne, weiße Tonwaren, die man lange Zeit vergebens nachzuarbeiten versuchte. In China wurden sie schon seit 6—700 Jahren gemacht (vgl. J. J. Rein, Japan nach Reisen und Studien II, 548).

An solchen muschelartigen Produkten läßt sich in der Tat das Wesen des Porzellans am leichtesten erkennen; sie zeigen, von der Oberfläche aus betrachtet, was man sonst nur auf der Bruchfläche erkennen kann, nämlich daß das Ganze aus mehreren Schichten besteht, einer inneren, weißen, schwach durchscheinenden und einer äußeren, die wasserhell und durchsichtig, wie Glas, die innere vollständig, wie ein Mantel umgibt. Auch ist wohl, wie bei Muscheln, die innere Schicht etwas gewellt, so daß man Rippen unterscheidet. Das Ganze ist durchscheinend, so daß man z. B. den Henkel durch die Tasse sehen kann.

Für den Kenner von Tonwaren liegt nun darin, daß eine Ware aus mehreren Schichten besteht, nichts Besonderes; man sagt, sie besteht aus einer Masse, die mit Glasur überzogen ist. Auch ergab die Analyse, woraus beides bestand: im wesentlichen aus Kaolin und aus Feldspat oder wenigstens aus einem Doppelsilikat dieser Art.

Wenn man aber versuchte, Kaolin und ein solches Doppelsilikat nach den Regeln der europäischen Tonwarenindustrie zu einem solchen Produkt zu verbinden, entstand nichts Gutes.

Kaolin schwindet bedeutend, weil das Hydrat in Anhydrid übergeht. Der Feldspat erfährt keine derartige Veränderung beim Schmelzen. Er kann daher dem Schwinden des Tones nicht folgen, sondern bekommt, wenn er auf einer Tonunterlage erkaltet, lauter Risse und Sprünge.

Es war also noch etwas zu finden, nicht etwa das Porzellan selbst — das war bekannt —, sondern ein für seine Herstellung brauchbares Verfahren, und das hat zuerst ein deutscher Alchimist namens Böttcher 1706 fertig gebracht. Seine ersten als vortrefflich anerkannten Erzeugnisse waren braun, da er einen roten Ton von Okrilla bei Meißen benutzte. Sie fielen auf durch ihre Härte und feine Modellierung. Dann ging Böttcher auf weißen Kaolin über und fand die Möglichkeit, diesen mit einer Glasur aus Feldspat zu überziehen, indem er die Stoffe einander etwas ähnlicher machte. Er setzte dem Kaolin etwas Feldspat zu, so daß er plastisch blieb, und dem Feldspat etwas Kaolin, so daß er immer noch eine durchsichtige Glasur lieferte. Dadurch wurden Masse und Glasur physikalisch ähnlicher; die große Verschiedenheit der Ausdehnung und Zusammenziehung verschwand.

Infolgedessen ist es möglich, die Glasur wie einen dünnen Mantel dem in der Hitze schwindenden Porzellan anzupassen, ohne daß die Feinheit der Modellierung leidet, und ohne daß Riße entstehen.

Auf die Erfahrungen Böttchers begründete der Kurfürst Friedrich August im Jahre 1710 die erste europäische Porzellanfabrik in Meißen. Deren Produkte erregten allgemeine Aufmerksamkeit. Sie sind von echten chinesischen nur durch den Fabrikstempel zu unterscheiden.

Einige Jahre später folgte Wien, 1750 Berlin mit der 1763 von Friedrich dem Großen angekauften, noch im Staatsbesitz befindlichen Fabrik, 1774 Sèvres bei Paris.

Alle diese haben nun ihre Besonderheiten bezüglich der verwendeten Masse und Glasur. Namentlich verwenden sie meistens noch ein Kalksalz, d. i. Gips oder Marmor und Kieselsäure, nämlich Quarzsand. Die Zusammenstellung ihrer Rohstoffe zeigt, daß man nicht nur Kaolin und Feldspat verwendet; aber diese beiden sind die wichtigsten Rohstoffe.

Das Gemeinsame ist die Herstellung

1. einer »Masse«, die vorwiegend aus Kaolin besteht und plastisch ist,
2. einer Glasur, die in ihrer Zusammensetzung dem Feldspat nahe kommt; sie schmilzt wie dieser erst bei hoher Temperatur, aber dann zu einem klaren Glase.

Sie wird, was Ausdehnung und Zusammenziehung in der Hitze und in der Kälte betrifft, der Masse so angepaßt, daß keine Risse und Sprünge entstehen.

Besonders einfache Verhältnisse hat die Berliner Manufaktur für dasjenige Porzellan, welches ausgezeichnet ist durch große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und gegen Wechsel der Temperatur,

welche nicht nur bei der Herstellung, sondern auch beim Gebrauch in Betracht kommen.

Die Masse besteht aus:

Kaolin $^3/_4$
Feldspat $^1/_4$;

sie ist plastisch und erfährt bei der hohen Temperatur des Porzellanofens nur die erwähnte Verkleinerung der Form, ohne sich zu verbiegen oder sonst zu verändern.

Bei dieser Temperatur schmilzt aber der Feldspat, so daß die feldspathaltige Masse außerordentlich fest und dicht wird. Wie das allmählich zustande kommt, bleibt noch zu erklären.

Die Glasur dieses durch Beständigkeit ausgezeichneten Berliner Porzellans besteht aus Feldspat, Kaolin, Quarz, Magnesia und Marmor. Sie enthält also die wesentlichen Bestandteile eines Glases, und zwar erzielt man durch Abwägen etwa folgendes Verhältnis:

Auf 79 Teile Kieselsäure, SiO_2, enthält die Glasur
21 Teile Tonerde, Al_2O_3, Kalk, CaO, Magnesia, MgO, und Kali, K_2O.

Kali stammt aus dem Feldspat; Magnesia, in geringen Mengen nachweisbar, ist in irgendeinem Gemengteile, ursprünglich wohl als Dolomit vorhanden. Solche Glasur schmilzt zu einem durchsichtigen Glase und ist hinsichtlich der Ausdehnung und Zusammenziehung der »Masse« so ähnlich gemacht, daß keine Risse und Sprünge entstehen.

Weniger einfach ist die »Masse« für Porzellan, wenn es auf künstlerisch zu formende Gegenstände, von denen keine Haltbarkeit bei verschiedenen Temperaturen, keine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien verlangt wird, ankommt. Im allgemeinen findet man höhere Plastizität bei Massen von weniger einfacher Zusammensetzung; die Glasur wird ebenfalls den verschiedenen Zwecken angepaßt.

Da nun auch die Berliner Manufaktur nicht nur an chemische Fabriken und Laboratorien liefert, sondern Kunstarbeiten von jeder Art macht, so braucht sie verschiedene Massen und Glasuren, die mehr oder weniger durchsichtig sind.

Es handelt sich also in jeder Porzellanfabrik um die Herstellung von Massen und Glasuren.

Dazu müssen alle Rohstoffe in mehlfeine Pulver verwandelt werden. Während dies bei den härteren Stoffen, namentlich dem Feldspat und Quarz, dadurch bewirkt wird, daß man die groben Stücke im Steinbrecher zerkleinert, dann sortiert und auf Kollergängen mit schweren

Steinwalzen zermahlt, findet für Kaolin ein besonderes Verfahren Anwendung. Ton ist klebrig und wird am besten mit Wasser angerührt, um von groben Beimengungen befreit und in gleichmäßig feine Massen verwandelt zu werden.

Die Reinigung des Tons und die Zubereitung für die weitere Arbeit erfolgt also durch einen besonderen Prozeß, nämlich durch das schon mehrfach erwähnte und bei anderen Stoffen nicht minder häufig benutzte Schlämmverfahren. Dazu dient ein System von Behältern, die aus Zement hergestellt sind; es sind größere und kleinere Behälter, in welche der mit viel Wasser angerührte Kaolin gebracht wird. Er hat die Fähigkeit, eine milchartige Suspension zu bilden, welche auf einer geneigten Ebene weiterfließt, indem sich schwere Beimengungen



Fig. 89. Kaolinschlämmerei.

a Erdeaufzug; *b* Schlämmtrommeln; *c* Aufgebevorrichtung, *d* gemauerte Rinnen; *e* Vorratsbottiche, *f* Versatzbottiche; *g* Versatzpumpe.

aussondern, ebenso wie ein Fluß die schweren Steine bald absetzt, die suspendierten Teile aber erst, wenn das Wasser zur Ruhe kommt.

Die schweren Beimengungen des Kaolins sind gewöhnlich Kieselsäure, Feldspat usw.. Aber auch Schwefelkies und andere Einschlüsse kommen vor. Alles dies bildet schwere Stücke, die sich bei diesem Verfahren von dem leichten Ton bald trennen. Der Schlämmprozeß ist also ein Trennungsverfahren. Die Entfernung der Beimengungen erfolgt dadurch, daß man die Masse im Wasser völlig verteilt, daß sie durch Trommeln in kräftige Bewegung versetzt wird und dann einen langen Schlangenweg durchläuft.

Das sind die Bedingungen des Schlämmprozesses, der für jede Art von Ton und für viele Mineralfarbstoffe das Hauptreinigungsverfahren bildet. Dabei werden auch lösliche Stoffe mit dem Wasser entfernt. Die erforderlichen Apparate sind nun in der mannigfaltigsten Weise ausgeführt und jedesmal dem besonderen Betriebe angepaßt. Wie wir

aber sahen, daß feine Goldpartikel, die sich infolge des größeren spezifischen Gewichts als Treibsand der Flüsse wohl hätten absetzen können, bis ins Meer verschleppt werden, so kommt es natürlich auch vor, daß Eisenmineralien bis in die Absatzgefäße für Ton mitgehen. Dann brennt sich der letztere nicht weiß, sondern bekommt Flecke. Namentlich wird dies durch Eisenpartikel von den Maschinen veranlaßt. Deshalb führt man die Suspension noch durch Kanäle, in welchen Elektromagnete angebracht sind.

Die »Absitzgefäße« für geschlämmten Kaolin und die ganze Einrichtung der Schlämmerei sieht man auf der Fig. 89.



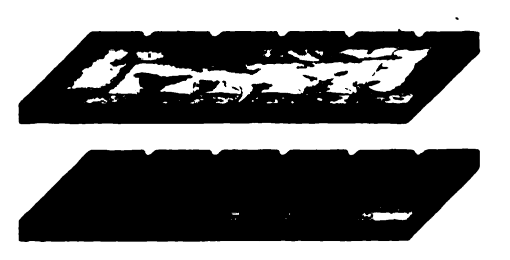


Fig. 90. Filterpresse für Kaolin.

Der so gereinigte, vollkommen gleichmäßig beschaffene Kaolin wird in nassem Zustand unter Umrühren mit Feldspat usw. vermischt, worauf man wieder absitzen läßt.

Im einfachsten Falle sind zu vermischen: drei Teile Kaolin und ein Teil Feldspat zur Herstellung der plastischen Masse für widerstandsfähiges, haltbares Porzellan.

Um dieses Verhältnis richtig zu treffen, wenn beide Stoffe mit Wasser aufgerührt sind, füllt man Flaschen, deren Inhalt bekannt ist, also Maßflaschen, mit der Suspension an, bestimmt deren Gewicht mit Inhalt und berechnet daraus, wieviel Kaolin, Feldspat usw. in einem Liter der Suspension enthalten ist.

Danach wird durch Zusammenfließen das Gemenge hergestellt; eine solche Masse ist dann von der Hauptmenge des Wassers zu befreien.

Ganz trocken darf man die zu formende Masse nicht machen; sie behält ihre volle Plastizität nur, wenn sie feucht bleibt. Sie wird also auf den richtigen Feuchtigkeitsgehalt gebracht. Dazu dienen Filterpressen, d. h. Vorrichtungen, in denen man unter gesteigertem Druck durch widerstandsfähige Tücher filtrieren kann. Meistens haben diese

Tücher die Gestalt von flachen Säcken und besitzen einige Mundstücke. Sie liegen in mehreren, beispielsweise acht Abteilungen eines starken Kastens, und zwar so, daß sie nicht ausweichen können.

Führt man nun die breiige Masse durch die Mundstücke zu und gibt nachher Druck in die zuführende Rohrleitung, so findet die Hauptmenge des Wassers ihren Weg durch die Tücher und fließt ab.

Der Abfluß wird geregelt durch eingeschaltete, mit Rinnen versehene Holzrahmen, die wie alles übrige auf der Fig. 90 zu erkennen sind.

Nachher wird die trockener gewordene Masse mit anderen Tüchern geschichtet und zwischen hydraulischen Pressen so weit entwässert, wie es erforderlich ist. Die so auf den richtigen Feuchtigkeitsgrad gebrachte »Masse«, d. h. eine knetbare Pasta, kann gleich verarbeitet werden. Sie gewinnt aber, vielleicht durch die Arbeit von Bakterien, an Plastizität, wenn sie einige Zeit lagert.

Man bringt sie also in zementierte, geschlossene Kellerräume, in welchen ein weiteres Austrocknen nicht stattfinden kann, und verarbeitet sie regelmäßig erst nach einigen Wochen.

Dann folgt das Formen der »Masse«.

Richtig zubereiteter Ton ist in weiterem Sinne formbar als Gips. Man kann nicht nur abformen auf einer Unterlage irgendwelcher Art, sondern auch freihändig arbeiten. Dadurch wird die Keramik, die Arbeit mit Ton (Κέραμος), eine selbständige Kunst, während die Herstellung der Gipsabgüsse immer nur ein Hilfsmittel der Kunst bleibt. Um so mehr kommt es aber hier auf die richtige Beschaffenheit der mit Ton hergestellten Masse an.

Bevor man dazu übergeht, die durch längere Lagerung einigermaßen veränderte Masse zu formen, muß man sich überzeugen, daß sie vollkommen gleichmäßig ist und keine Luftblasen einschließt. Die Masse wird deshalb durchgeknetet mit Hilfe von Knetmaschinen, wie sie schon bei Herstellung der rauchlosen Pulver besprochen wurden.

Ist die Masse völlig homogen, so walzt man sie in der Regel wieder zu Platten von beliebiger Stärke aus und verarbeitet diese.

Das erste und wichtigste Hilfsmittel des Formers ist die »Drehscheibe« oder Töpferscheibe, ein drehbarer, runder Tisch, dessen Drehung bei der Formung von abzurundenden Hohlgefäßen wesentliche Dienste leistet. Er nimmt nach Bedarf auch die meist aus Gips hergestellten platten Formen auf, auf welchen flache Gegenstände, z. B. Teller, abzuformen sind, nachdem man die Porzellanmasse zu Platten ausgewalzt hat, wie Kuchenteig.

Dieses Hilfsmittel ist für Tonwaren seit den ältesten Zeiten im



Gebrauch, z. B. in Babylonien schon lange Zeit vor Christi Geburt, wie Fr. Delitzsch neuerdings ermittelt hat[1]).

Wenn der Tisch, auf welchen man die Masse gebracht hat, regelmäßig gedreht wird und der Arbeiter seine Hände wie einen Ring um die Masse legt, wird die Masse rund, und sie behält diese Rundung unter Anwendung der gleichen Hilfsmittel, wenn man übrigens Höhlung anbringt, Erweiterung und Verengerung macht. Ferner kann man durch Drehung des Tisches jede beliebige Stelle der Form zu weiterer Bearbeitung vorbringen.

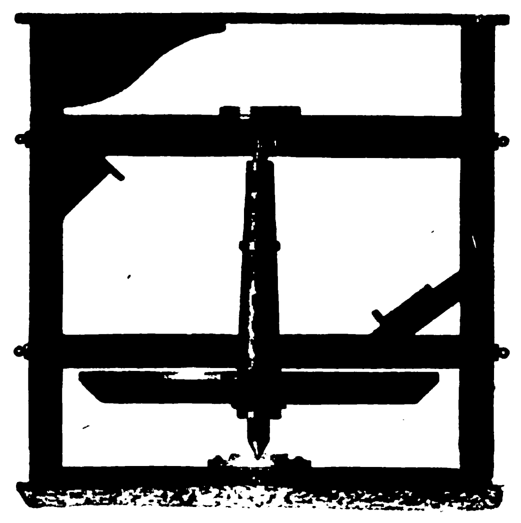


Fig. 91. Töpferscheibe.

Die Töpferscheibe ist also erstens so anzubringen, daß sie sich leicht drehen läßt, und zwar nach dem Belieben des Formers, aber so, daß sie selbst in der Ebene bleibt; zweitens so, daß der Former seine Hände völlig frei behält. Dieser benutzt also entweder einen mechanischen Antrieb irgendwelcher Art, oder er bewegt die Töpferscheibe mit den Füßen. Zu diesem Zwecke ist die Scheibe eingesetzt in einen Holzkasten mit Sitz und hat unten eine Schwungscheibe, die parallel mit der Arbeitsscheibe an senkrechter Welle angebracht ist, wie aus der Fig. 91 hervorgeht.

Man formt also z. B.:

[1]) Vgl. Fr. Delitzsch, Mehr Licht, (Leipzig 1907) 26.

1. eine Kanne aus freier Hand, indem man zunächst eine tiefe Schale bildet und deren Ränder allmählich nach oben zieht bzw. zusammenführt und erweitert. Dabei leistet die regelmäßige Drehung der Scheibe wesentliche Hilfe, weil dadurch die Rundung stets erhalten bleibt, während man die Dimensionen verändert. Dagegen stellt man die Scheibe still, um den Henkel anzusetzen, den Ausguß zu bilden usw.

2. Ein Teller wird »abgeformt«, indem man eine gleichmäßig gewalzte Platte aus Porzellanmasse auf die entsprechende poröse Gipsform, die auf der Töpferscheibe befestigt ist, bringt und sich durch Drehen die Arbeit erleichtert. Der Gips saugt dabei Wasser ab.

Da zwei Stücke der Porzellanmasse sich ohne Schwierigkeit verbinden lassen, so ist ferner der Geschicklichkeit des Arbeiters ein freies und weites Spiel gelassen. Er kann lauter kleine Stücke mit Hilfe von Griffeln, Formen usw. anfertigen, um sie dann zusammenzufügen, so daß Blumen und Verzierungen aller Art entstehen. Verhältnismäßig einfache Hohlgefäße, wie sie der Glasbläser an seiner Pfeife macht, Retorten, Kolben usw. kann der Porzellanarbeiter nicht ohne besonders hergerichtete Formen machen. Diese aus Gips hergestellten Hohlformen bestehen aus mehreren Stücken, wie bei Gips gezeigt.

Die Porzellanmasse wird mit mehr Wasser angerührt, so daß man »gießen« kann, und zwar wird in Formen gegossen, die auseinander genommen werden, nachdem die Hauptmenge des Wassers abgegeben ist, wobei die Porosität der Gipsform ihre Rolle spielt.

Auch kann man mit Hilfe von geeigneten Formen einzelne Stücke machen und diese zusammensetzen, solange die Masse plastisch ist und mehrere Stücke sich verbinden, z. B. zwei Hälften einer Retorte, die genau passen. Alle fertig geformten Gegenstände sind dann zunächst in besonderen Räumen vollkommen lufttrocken zu machen. Nachher erhalten sie den »ersten Brand«.

Wie man zu unterscheiden hat zwischen Masse und Glasur, so sind mindestens zwei Brände, zuweilen noch mehr, hintereinander anzuwenden. Der erste Brand findet bei etwa 900° statt; man kommt dem Schmelzpunkt des Silbers (960°) nahe.

Der zweite Brand findet bei erheblich höherer Temperatur statt, ein dritter oft wieder bei niedrigerer Temperatur. Kurz beim Brennen des Porzellans sind verschiedene und hohe Temperaturen herzustellen. Im ganzen ergibt sich dasselbe Verhältnis wie beim Glase, aber natürlich im einzelnen viel Besonderes.

Zunächst ist über die zu erhitzenden Massen noch folgendes zu bemerken. Die lufttrockenen sowohl wie die einmal gebrannten, die sogenannten »verglühten« Geschirre sind außerordentlich brüchig; man

muß denselben also Halt und Schutz geben durch sogenannte Kapseln. Auch würde die weiße Farbe durch Ruß und Staub leiden, die Geschirre würden bei dem stärkeren Brande sich verbiegen, wenn diese Kapseln nicht geschlossen und der Form angepaßt wären.

Aus diesen Gründen verlangt jedes größere Stück, z. B. jeder Teller, seine besondere Kapsel. Kleinere Grundflächen, wie diejenigen der Untertassen, gestatten ein Zusammenstellen in Zylindern mit Hilfe von »Pinnen«, wobei die Löcher nach dem Einsetzen durch Lehm verstopft werden. Immerhin wird der Betrieb dadurch umständlich und das Verfahren zeitraubend.

Nach dem ersten Brande findet man die Modellierung vollständig erhalten. Die Zusammenziehung hat zwar stattgefunden, aber ohne irgendeinen Schmelzvorgang und deshalb ohne Veränderung, trotz Verkleinerung der in erwähnter Weise vor dem Verbiegen geschützten Form.

Man bezeichnet sie im Betriebe als die »verglühte Porzellanware«. Damit soll nicht etwa etwas Verdorbenes bezeichnet werden. Es gibt aber insofern viel Ausschuß, als diese schwach gebrannten Produkte sehr brüchig sind. Sie haben außerdem eine Eigentümlichkeit, welche sie unbrauchbar macht: sie sind porös wie die Gipsabgüsse und nehmen nicht nur Wasser, sondern auch Öl und mit diesen Flüssigkeiten andere Stoffe in einer durch Waschen nicht zu beseitigenden Weise auf. Den Gegenständen muß also nicht nur mehr Festigkeit, sondern auch eine andere Oberfläche gegeben werden. Das letztere namentlich, die Herstellung einer anderen Oberfläche, macht diesen Abschnitt und die folgenden anderen Brände nötig.

Die größere Festigkeit erzielt man durch stärkeres Glühen. Der zweite Brand erfolgt bei einer Temperatur von etwa 1450°, so daß der Feldspat schmilzt, während der Kaolin unverändert bleibt.

Wenn also, wie angenommen, der Feldspat ein Viertel der Masse ausmacht, so schmilzt dieses Viertel in den Poren der übrigens unverändert bleibenden festen Masse; das Ganze gewinnt Halt und Festigkeit ohne wesentliche Formveränderung und wird dicht auf der Oberfläche. Das ist »Biskuit«, zweimal gebrannte Ware.

Die Schönheit und Dichtigkeit der Oberfläche des Porzellans hat aber auch dieses brauchbare Erzeugnis noch nicht. Dazu kommt man nur, wenn vor dem zweiten Brande die Glasur aufgetragen wird.

Die Glasur schmilzt dann in dem schärferen Feuer, ebenso wie der Feldspat in den Poren der Masse. Infolgedessen überzieht sich die fein modellierte, weiße Ware mit einem durchsichtigen Glase, einem glänzenden, glatten Überzuge; sie wird Porzellan, eine aus mehreren Schichten, aus Masse und Glasur bestehende Ware.

Das Aufbringen der Glasur wird nun gerade dadurch, daß die verglühten Geschirre sehr porös sind und Wasser einsaugen, erleichtert. Bringt man die in Wasser aufgeschlämmte Glasur auf, so wird das Wasser eingesaugt und bleibt eine Glasurschicht haften, die man mit dem Messer oder Nagel ritzen kann.

Um das Geschirr mit Glasur zu versehen, führt man gewöhnlich in die aufgeschlämmte Glasur mit raschem Griffe ein; dann bleiben natürlich die Stellen unglasiert, wo man angefaßt hat. Man faßt deshalb einen Teller von der Rückseite, eine Kanne vom Boden usw. In schwierigeren Fällen, bei sehr feinen und zerbrechlichen Gegenständen kann man auch mit Glasur begießen oder bestäuben.

Die mit Glasur versehenen Gegenstände kommen dann wieder in ihre Kapseln und mit diesen in strengeres Feuer, etwa 1450°. Die Glasurmasse bildet dann, indem sie schmilzt, eine glatte Schicht auf der Oberfläche.

Für beide Arten des Feuers diente früher ganz allgemein eine Ofeneinrichtung, welche als richtiger Vorläufer der Gasfeuerung anzusehen ist und erkennen läßt, wie man auch ohne die neueren Mittel so hohe Temperaturen, wie hier erforderlich sind, herstellen und lange erhalten konnte und kann.

Solche ältere Ofeneinrichtung ist auch jetzt noch für kleinere Betriebe, für Darstellung gewisser Glasuren usw. gebräuchlich. Sie besteht aus mehreren übereinander angeordneten Abteilungen und hat die Eigentümlichkeit, daß die Feuerungen in bestimmter Weise um die unterste Abteilung geordnet sind. Da nun die Luft nur durch diese Feuerungen zutritt, also vorgewärmt wird, so stellt sich tatsächlich in dem unteren Raume eine Gasfeuerung her, weil dort heißes Kohlenoxyd mit heißer Luft zusammentrifft und verbrennt. Der unterste Raum ist der »Scharffeuerraum«; darüber liegt die Verglühkammer. Weiter oben befindet sich eine große Haube, in der schon starke Abnahme der Temperatur zu konstatieren ist; sie dient zum Brennen und Ausglühen der Kapseln.

An diesen Vorläufer schließt sich nun die richtige Gasfeuerung in Form der neueren Porzellanöfen an. Als wesentliche Teile einer solchen Feuerung wurden Gasgeneratoren und Wärmespeicher bezeichnet.

Es ergibt sich nun eine besondere Art der Ersparnis, insofern man nicht nötig hat, Wärmespeicher eigens herzustellen; sie sind vielmehr in diesem Zusammenhange von selbst gegeben, wenn man bedenkt, daß große Massen von Kapseln mit den darin befindlichen Geschirren auf 1000 und 1450° erhitzt werden, und daß man diese Massen nachher abkühlen muß.

Der Ofen selbst, in welchem der Glühprozeß vorgenommen wurde, ist ein großer Wärmespeicher, und es hat kein Bedenken, ihn als solchen zu benutzen, d. h. Generatorgas oder Luft über die Kapselstöße hinzuleiten; denn die Geschirre selbst sind geschützt und werden dadurch in keiner Weise geschädigt.

Natürlich erfordert dies eine besondere Einrichtung. Infolgedessen sieht ein Porzellanofen neuerer Art ganz anders aus wie der Ofen für Glas. Die Grundsätze, nach denen man die erforderlichen Temperaturen herstellt, sind aber dieselben, wie man leicht erkennt.

Um die Wärme der Kapselstöße zum Vorwärmen der Verbrennungsluft zu benutzen, zerlegt man den Ofen in eine Anzahl von Kammern und verbindet jede Kammer in leicht abzusperrender Weise mit den Generatoren, der Luft, den Nachbarkammern und mit dem Schornstein. Der Erfolg ist, daß in jeder Kammer geglüht werden kann, und daß Kammer für Kammer nachher mit anderen derartig verbunden werden kann, daß sie ihre Wärme an Luft oder Gas abgibt, d. h. wie ein Wärmespeicher zur Geltung kommt.

Die Arbeit mit einem solchen Ofen stellt sich daher wie folgt dar.

Wenn einige Kammern durch den fortlaufenden Betrieb heiß geworden sind, stellt man in anderen die erforderliche Temperatur nach den Grundsätzen der Gasfeuerung her.

Im einfachsten Falle geschieht dies so: man entnimmt das Gas unmittelbar vom Generator, also heiß, und läßt die Luft durch Kammern, die durch den Betrieb in Wärmespeicher verwandelt sind, streichen. Heißes Gas und heiße Luft treten zusammen, entzünden sich sofort und geben, was man braucht.

Im weiteren Betriebe läßt sich dies beliebig variieren, auch kann man die Hitze der Verbrennungsgase noch zum Vorwärmen benutzen, statt sie gleich zum Schornstein zu führen.

Deshalb wird das Bild eines richtig für den Betrieb hergestellten Porzellanofens neuerer Art sehr verwickelt. Man sieht an den Kammern viele Einrichtungen für Zutritt und Austritt von Luft, von Gas und von Verbrennungsprodukten. Dies kann nur durch eingehendes Studium einer Beschreibung erkannt werden.

Schließlich ist zu wiederholen, was bei dem Glasofen zuerst gesagt wurde, nämlich daß alle diese Einrichtungen wesentlich besser würden, wenn wir Sauerstoff an Stelle von Luft verwenden könnten. Denn es wird ja sehr viel Wärme unnütz verwendet, um die große Menge des Stickstoffes, die durch den ganzen Betrieb mitzunehmen ist, auf die erforderlichen hohen Temperaturen zu bringen, und die ganze

Anlage würde sehr viel kleiner, wenn man diesen Ballast ausscheiden könnte.

Daß aber auch hier die Bedingungen zur Herstellung und zur Unterhaltung hoher Temperaturen und verschiedener Grade gegeben sind, ist klar.

Tatsächlich wird in den Porzellanöfen die Temperatur von etwa 1450° bis zu einer Dauer von 18 Stunden erhalten. Außerdem kommt die erwähnte Temperatur von 900° und weiter zu besprechende Temperaturen in Anwendung.

Es stellt sich also wieder die Aufgabe, verschiedene Temperaturen herzustellen und natürlich auch zu messen. Was die Messungen betrifft, so ist durch einen deutschen Technologen, Seger, ein großer Fortschritt bewirkt worden durch die Einführung der nach ihm benannten Segerkegel, welche bedeutend leichter anwendbar sind als alle bekannten Pyrometer.

Die Segerkegel bestehen aus Silikaten, deren Schmelzpunkt mit Hilfe aller zur Verfügung stehenden Mittel ein für allemal genau bestimmt ist. Von solchen Silikaten sind nun etwa sechzig verschiedene im Gebrauch.

Man formt daraus Tetraeder von allmählich abnehmender Schmelzbarkeit. Eine richtige Zusammenstellung solcher Tetraeder wird in den Ofen eingesetzt, so daß man sie von außen durch eine Glimmerplatte beobachten kann. Wenn die Hälfte der Tetraeder niedergeschmolzen ist, während die andere Hälfte noch steht, hat man die Temperatur, welche dem Schmelzgrade des zuletzt niedergebogenen Tetraeders entspricht.

Auch ein einzelnes dieser Tetraeder gibt schon einen Anhalt. Man weiß, wenn es niedergeschmolzen ist, daß eine gewisse Temperatur erreicht wurde; aber man ist nicht so sicher, daß sie nicht überschritten wurde wie bei der ganzen Reihe.

Im ganzen hat sich diese Messung so eingebürgert, daß man allgemein sagt, man heizt bis zu Segerkegel Nummer soundso.

Zum Beispiel gibt Nr. 0,22 den Anhalt für das zu besprechende Schmelzen der Porzellanfarben, Nr. 16 für Porzellan und Zement, Nr. 42 für Prüfung der Tonarten auf Feuerfestigkeit, d. h. darauf, daß sie bei den anzuwendenden Temperaturen nicht erweichen.

Auch bei den Porzellanwaren mit Glasur ist die Abkühlung zu regeln wie bei Glas; sie dauert mehrere Tage.

Nach dem Glühprozesse dauert die Abkühlung mehrere Tage. Man begreift also die Schwierigkeit der Arbeit bei älteren, weniger leicht und sicher zu regulierenden Einrichtungen.

Das so hergestellte weiße Porzellan ist, wie aus dem Ganzen hervorgeht, ein aus mehreren Schichten bestehendes Erzeugnis, welches die Feinheit seiner Form der Plastizität des in der Masse enthaltenen Kaolins verdankt, den Glanz und die Festigkeit seiner Oberfläche der Glasur.

Diese Glasur war dem Kaolin bezüglich der Ausdehnung so anzupassen, daß sie keine Risse bekam. Infolgedessen ist die Oberfläche so dicht wie ein geschmolzenes Doppelsilikat.

Sie ist ferner chemisch so unveränderlich wie dieses Silikat und endlich vollkommen unschädlich, wenn etwa mechanisch beim Gebrauche Angriffe erfolgen und kleine Partikel sich den Speisen oder Getränken beimischen. Alles dies ist wesentlich.

Mit der Eigentümlichkeit, aus mehreren Schichten in zwei aufeinanderfolgenden Bränden hergestellt zu werden, ist nun die Möglichkeit von zweierlei Verzierungen verbunden. Ihrem Wesen nach entsprechen die Verzierungen des Porzellans durch Farben denjenigen der Glasmalerei. Sie kommen dadurch zustande, daß farbige Glasflüsse aufgeschmolzen werden.

Man kann aber die Farben aufbringen:

1. auf das poröse, aus dem ersten Brande hervorgehende Geschirr und sie dann mit der Glasur bedecken. In diesem Falle liegt die Verzierung nach dem zweiten Brande unter der Glasur. Sie ist nicht so erhaben, daß man sie fühlen könnte; sie scheint nur durch, weil die dünne Schicht der Glasur durchsichtig ist. An der Widerstandsfähigkeit des Porzellans im chemischen Sinne ist dadurch nichts geändert; denn den äußeren Angriffen steht nach wie vor die Glasur gegenüber. Es ist aber klar, daß nicht alle bei dem Glase anzuwendenden Farben in dieser Weise zu gebrauchen sind. Denn es handelt sich erstens um eine Temperatur von 1400° während längerer Zeit. Dadurch werden viele Farbstoffe verändert oder verflüchtigt. Außerdem wurde das Glas in vielen Fällen selbst durch den Farbstoff gefärbt, und die Glasur ist etwas Ähnliches wie Glas. Sie soll aber klar bleiben, und die farbige Zeichnung soll ebenfalls deutlich bleiben, wenn sie auch etwas an den Rändern ausfließt. In der Tat ergibt sich, daß im ganzen nur wenig Farbstoffe für diese solide Art der Verzierung geeignet sind. Außerdem kann man nun

2. Farben auf das fertige Porzellan bringen und sie anschmelzen wie auf Glas. Dies geschieht dann durch einen dritten, mäßigen Schmelzprozeß in Muffeln und ist leicht durchzuführen. Dabei kommt natürlich eine größere Zahl von Farbstoffen, die mäßige Hitze ver-

tragen, in Gebrauch. Namentlich lassen sich buntere Verzierungen herstellen, weil die Farben bei der mäßigen Hitze nicht ineinanderfließen.

Zugleich aber werden leicht Verzierungen hervorgerufen, deren Widerstandsfähigkeit zweifelhaft ist. Man muß also prüfen. Wenn die Farben in dünner Schicht aufgetragen und gut aufgebrannt sind, so daß man sie nur mit Mühe als besondere Schicht fühlen kann, wird eine mittlere Haltbarkeit zu erwarten sein. Sind sie aber dick und ungleichmäßig aufgeschmolzen, so hat das vielleicht künstlerisch bessere Wirkung und ist für rein dekorative Gegenstände gut. Gebrauchsgegenstände werden aber solche Verzierungen nicht lange unverändert behalten. Ein Teller, der gebraucht und gereinigt wird, gibt schon infolge der Reibung, also auf mechanischem Wege leicht vortretende Teile ab.

Außerdem ist natürlich in beiden Fällen das chemische Verhalten zu beobachten; denn der Schutz durch die Glasur fehlt. Wasser, wenn es heiß ist, Essigsäure und andere Bestandteile der Speisen können auf die Farbstoffe allmählich einwirken. Deshalb liegt ein grundsätzlicher und wesentlicher Unterschied bezüglich der Farben für Porzellan vor.

Man hat erstens Scharffeuerfarben und zweitens Muffelfarben. Die Scharffeuerfarbe par excellence ist das blaue Kobaltsilikat. Es gibt seine Farbe immer in derselben Weise zu erkennen. Man kann es sogar der Porzellanmasse beimischen; der Prozeß des Verglühens hat ebensowenig Einfluß wie derjenige des Aufschmelzens der Glasur; die ganze Platte erscheint unter der Glasur blau, soweit eben die Zumischung stattgefunden hat.

Bei den anderen Farben sind meistens gewisse Einschränkungen zu machen; es gelten aber als Scharffeuerfarben Silikate von Chrom (grün), Eisen (rot bis rotbraun), Mangan (braun), Nickel (olivengrün). Ferner ist Titanoxyd für Gelb zu benutzen, Goldpurpur für Rosa, Iridium sowie Platin für Grau bis Schwarz, auch Uranoxyd für Schwarz.

Viel reicher und glänzender ist die Farbenskala, die man bei niederer Temperatur auf der fertigen Glasur anschmelzen kann, ebenso wie bei der Glasmalerei auf der Glasplatte.

Dazu bedient man sich besonders hergerichteter, kleiner Öfen, der sogenannten Muffelöfen.

Die aus Kapselton gefertigte Muffel (vgl. die Figur 92) hat eine abnehmbare Wand, die nach Einsetzen der bemalten Waren verkittet wird. In der Wand ist eine Glimmerplatte, so daß man hineinsehen kann, und oben ein Abzugsrohr für die durch Verbrennen des Bindemittels der Farben entstehenden Dämpfe.



Die darin vorzunehmenden Brennarbeiten sind völlig unabhängig von der Herstellung des glasierten Porzellans und den dazu erforderlichen Temperaturen. Es handelt sich um einen dritten, vierten usw. Brand, der nur den Zweck hat, die Farben und andere Verzierungen auf der Glasur zu fixieren.

Die Temperaturen bei dem Muffelbetriebe werden also derartig bemessen, daß die Farben richtig anschmelzen, aber nicht geschädigt werden, vielmehr »im Feuer« richtig zur Geltung kommen. Dazu genügen Temperaturen von 600—900°, entsprechend dreizehn verschiedenen Segerkegeln. Dabei halten auch weniger einfach zusammengesetzte Farbstoffe, wie Chromate und Antimoniate, aus. Meistens sind es Borosilikate mit Metalloxyden, d. h. also gefärbte Gläser, die zur Anwendung kommen.

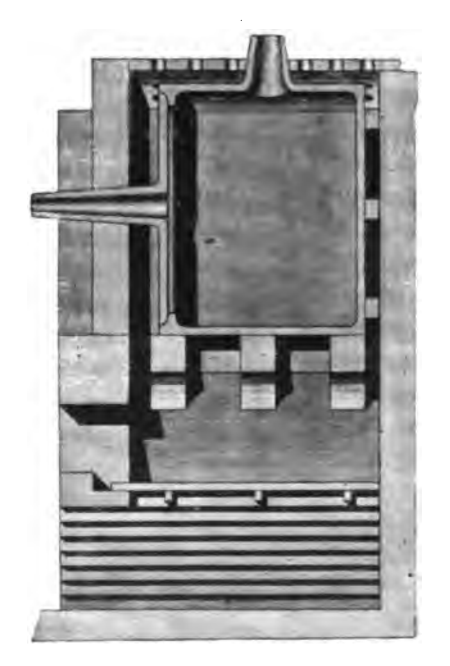


Fig. 92. Muffelofen.

Hauptsächlich entsteht:

Blau durch Kobaltverbindungen,
Grün durch Kupfer und Chrom,
Gelb durch Bleiantimoniat, Titanoxyd, Uranoxyd,
Gelbrot durch Eisenoxyd,
Rot (Pinkfarbe) durch chromsaures Zinnoxyd,
Karminrot durch Goldpurpur,
Violett durch Manganpräparate,
Braunschwarz durch Manganverbindungen,
Schwarz durch Uranoxyd, Iridium (Metall) sowie durch Oxyde von Kobalt, Kupfer, Eisen und Mangan,
Weiß durch Zinnoxyd.

Die Zubereitung der Farben ist eine äußerst sorgfältige. Zunächst schmilzt man zusammen mit Quarz, Borax und Mennige. Dadurch wird ein Bleiborosilikat gebildet und das farbengebende Metall tritt endweder mit in den Bestand dieses Silikats ein, oder es verschmilzt damit zu einer homogenen Masse.

Dann wird diese Masse in ein mehlfeines Pulver verwandelt. Dazu läßt man sie im geschmolzenen Zustande tropfenweise in Wasser fallen, um sie »abzuschrecken«, d. h. mürbe zu machen. Nachher folgt das Pulverisieren in geeigneten Trommeln wie beim Schwarz-

pulver. Doch sind hier sowohl die Trommeln wie die Kugeln aus Porzellan; sie werden in drehbare Behälter gelegt und mit diesen längere Zeit umgetrieben.

Endlich sind die Farbstoffe mit Terpentin oder anderem, ohne Rückstand verbrennenden Bindemittel aufzutragen und in der Muffel zu fixieren; es folgen meistens noch mehrere Brände, indem man die schwerer schmelzenden Farben zuerst aufbrennt, die leichter fließenden nachher.

Eine besondere Rolle bei der Verzierung des Porzellans spielt das Gold, und zwar metallisches mit seiner Naturfarbe, abgesehen von dem durch Goldpräparat erzeugten Rosa oder Purpur. Auch das metallische Gold ist in der Muffel bei mäßiger Temperatur auf dem fertigen, glasierten Porzellan anzubringen, und zwar dienen dazu wesentlich zwei Verfahren.

1. Feuervergoldung. Man bringt das Gold mit geeignetem Bindemittel auf das Porzellan. Dann muß das Metall fein verteilt sein. Es wird entweder mit schwefliger Säure aus Goldsalzen ausgefällt und nachher mit etwa 25 % Quecksilberoxyd verrieben, oder man benutzt Blattgold, d. h. zu dünnen Blättchen geschlagenes Metall. Im letzteren Falle kann man die Abfälle der Buchbindereien benutzen, überhaupt Abfälle, die bei der Verwendung von geschlagenem Golde in anderen Industrien erhalten werden.

Das metallische fein verteilte Gold wird mit völlig verbrennlichen Bindemitteln angerieben, mit dem Pinsel aufgetragen und in der Muffel aufgebrannt. Es erscheint dann zunächst matt und wird mittels Achatstift usw. poliert.

Durch die letztere Arbeit werden die feinen Partikel des metallischen Goldes untereinander und mit dem Porzellan fest verbunden, so daß die sogenannte Feuervergoldung eine dauerhafte ist.

2. Außerdem kann man Goldchlorid, Schwefelgold oder Knallgold mit reduzierenden Mitteln in Terpentinöllösung auftragen und durch Einbrennen auf Porzellan erst die Reduktion des Metalls bewirken. Dies führt gleich zu »Glanzvergoldung«. Die letztere ist aber leichter durch feine Reibung wieder fortzunehmen als die erstere. Sie eignet sich also für rein dekorative Gegenstände, für Vasen u. dgl., aber nicht für Teller und andere Gebrauchsgegenstände.

Dieser Unterschied ist bezüglich der Farben auf Porzellan schon gemacht worden und tritt bei der Vergoldung in den Vordergrund.

Die große Zahl der Farbenverzierungen und der Vergoldungen auf Porzellan ist meistens nach einmal hergestelltem Muster zu verviel-

fältigen; abgesehen von einzelnen Kunstwerken handelt es sich meistens um Dutzende von gleichen Objekten, und zwar:

1. mit einfarbigem Muster, welches im Scharffeuer unter der Glasur eingebrannt wird. Dazu wird das Muster in Stahl graviert, wie früher für Bilder angegeben. Wie dieses Bild auf Papier übertragen wird, indem man eine für Papier passende Farbe in die Vertiefungen der Stahlplatte sorgfältig hineinbringt und dann durch Pressung auf Papier überträgt, so daß ein »Stahlstich« entsteht, so kann von dem Papier auf Porzellan übertragen werden, wenn passende Farben benutzt werden. Dazu ist nur ein dünnes und vollkommen verbrennendes Papier anzuwenden. Mit diesem nimmt man also das Bild auf, welches in eine Stahlplatte, in einen lithographischen Stein usw. eingraviert wurde und mit Porzellanfarbe bedeckt ist. Dann wird das Papier mit der noch feuchten Farbe, z. B. Kobaltsilikat und Terpentinöl, und zwar mit der Farbenseite auf verglühtes Geschirr gelegt und haftet dort gleichmäßig an.

Bei geeignetem Brande, der in einer Muffel vorgenommen wird, verbrennen das Papier und das Terpentinöl oder anderes Bindemittel, während die Farbe genügend am Porzellan haftet, um das Auftragen der Glasur zu gestatten und dann das Scharffeuer zu ertragen, in dem sie blau wird.

So werden Dutzende von Tellern mit genau gleichem Muster angefertigt; so erklärt sich der Vorzug blauer Verzierung.

Ebenso kann man für Muffelfarben und für Gold, das auf der Glasur anzubringen ist, Schablonen und andere Mittel der Vervielfältigung benutzen, photographische Bilder übertragen usw.

Sogar gewisse Fehler des Betriebes haben zu Verzierungen geführt, z. B. der Umstand, daß die Glasur Risse bekommt, wenn sie der »Masse« nicht angepaßt ist. Man kann absichtlich Glasur von abweichenden Ausdehnungskoeffizienten anwenden, dadurch eine gesprungene Oberfläche herstellen, muß diese aber mit glatter Schicht überschmelzen, um »Craquelé« zu bekommen. Ebenso kann man die Farben so leicht schmelzbar herstellen, daß sie etwas ineinander übergehen. Dann entstehen unsichere und phantastische Dekorationen, auch alle Arten von Übergangsfarben, wenn man zweierlei oder mehr übereinander aufträgt: »flammartige« Bilder.

Natürlich sind dies Mittel, die nur bei künstlerisch richtiger Verwendung guten Erfolg haben. Dem Bedürfnis, etwas Neues zu bringen, ist aber, wie aus diesen Andeutungen hervorgeht, auch bei dem Porzellan in mancherlei Weise zu entsprechen.

Auch hier gibt es »Mode«, wie bei Anwendnng von Farbe und Verzierung überhaupt. Diesem Bedürfnis nach Neuem entsprechen auch die kristallinischen Glasuren, welche wie Eisblumen aussehen. Sie werden mit Hilfe von Titanoxyd oder von Zinksilikat hergestellt. Doch ist erforderlich, das Zinksilikat mit oxydierender Flamme auf das fertig glasierte Porzellan aufzubrennen. Dies geschieht in einer Muffel, welcher durch Schamotteröhren beständig Luft zugeführt wird. Man schmilzt solche Glasuren, die vorher fertig gemacht sind, und läßt sie durch feine Öffnungen auf die zu verzierende Vase überfließen.

Das Porzellan ist im ganzen nur ein Beispiel für diejenigen, hauptsächlich aus Aluminiumsilikat bestehenden Produkte, die man Tonwaren nennt. Es ist weder die älteste noch die künstlerisch am meisten vollendete Tonware. Aber es war als Muster voranzustellen, weil bei seiner Darstellung von dem reinsten Ton ausgegangen wird und demgemäß einfache Verhältnisse und bestimmte Regeln den ganzen Betrieb beherrschen.

Auf dieses Muster kann man sich nun beziehen, um einige allgemeine Andeutungen bezüglich der übrigen Tonwaren zu geben. Solche wesentlich aus Aluminiumsilikat bestehende Produkte sind:

1. Gegenstände des allgemeinen Gebrauchs: Mauerziegel, Tonröhren, Töpfergeschirr usw.,
2. künstlerisch geformte Tonwaren: Terrakotta, Fayence, Majolika usw.

Gebrannte Ziegel sind wohl das älteste Erzeugnis dieser Art; man kann deren Herstellung schon in Zeiten, die um viele Tausende von Jahren zurückliegen, annehmen. Auch die künstlerische Verzierung von Tonwaren hat schon im Altertum stattgefunden und im Mittelalter hohe Vollendung erreicht, namentlich in Italien, und zwar in einer von dem Porzellan unabhängigen Weise.

Im ganzen also werden seit langer Zeit aus Ton sehr wichtige und sehr hochstehende Erzeugnisse gemacht.

Der in so vielfältiger Weise benutzte Ton ist meistens von dem Kaolin verschieden. Weißer und sich weiß brennender Ton dient außer für Porzellan nur für Nachahmungen des Porzellans, die weniger hohe Temperatur erfordern, und für andere Verwendung, z. B. für Tonpfeifen, schwach gebrannte, unglasierte, poröse Waren. Der demgemäß mit dem Namen »Pfeifenton« belegte, sich weiß brennende Ton enthält viel mehr Kieselsäure als Kaolin, z. B.:

74 % Aluminiumsilikat,
25 % Quarz,
1 % andere Bestandteile.

Infolgedessen würde er im Scharffeuer weich werden. Man brennt ihn bei bedeutend geringerer Temperatur und erhält natürlich ein weniger festes Produkt als das entsprechende aus Kaolin und Feldspat hergestellte Biskuit, obwohl auch dieses unglasiert ist und sehr ähnlich aussieht.

Auffallender weichen andere Tonarten von Kaolin ab.

Die Hauptmenge des natürlich vorgefundenen und verwendeten Tones ist gefärbt. Er erscheint von Hause aus gelb, rot, braun und schwarz. Dies ist bei der geschilderten Entstehung des Aluminiumsilikats nicht wunderbar und beruht auf Beimengungen, die im Gewicht nicht unbedeutend sind, und die durch Schlämmverfahren oder durch andere Reinigung nicht zu entfernen sind. Sie beeinflussen daher die Eigenschaften des Tons, und zwar namentlich folgende:

1. die Plastizität. Das reine Aluminiumsilikat wird an Bildsamkeit von vielen anderen Tonarten übertroffen. Man kennt besonders plastische oder fette Tonarten, die für künstlerische Arbeit viel geeigneter sind als Kaolin.

Wenn man daher einen Bildhauer modellieren sieht, so wird man nicht finden, daß er mit weißem Kaolin arbeitet, obwohl sein Werk nachher in weißem Marmor auszuführen ist. Er hat grauen, roten oder sonst gefärbten Ton unter den Händen, und dieser enthält außer färbenden Bestandteilen auch schleimige, organische Stoffe, die ihn für das Modellieren besonders geeignet machen.

2. Nebenbestandteile des Tons beeinflussen ferner die Farbe, welche beim Brennen entsteht. Diese hängt davon ab, welches der Grund der natürlichen Färbung ist. Es können schwere Metalle, wie Eisen, als Silikate vorhanden sein, aber auch andere anorganische und organische Stoffe. Danach tritt beim Glühen gewöhnlich Veränderung der Farbe ein, und man sieht erst dann, ob der Ton nur für Produkte, bei denen es auf die Farbe nicht ankommt, zu verwenden ist, oder ob die beim Brennen entstehende Farbe als solche einen Vorzug hat, z. B. für Terrakotta.

3. Außerdem haben die Nebenstoffe noch einen nicht unwesentlichen Einfluß. Der Dichtigkeitszustand und die Festigkeit des Produktes hängen damit zusammen. Kaolin und andere Tonarten, die bei Weißglut nicht schmelzen, nennt man feuerfest. Es gibt aber viele, die bei



hoher Temperatur erweichen und dadurch eine dichte Oberfläche erhalten.

Während die Porzellanmasse durch den ersten Brand bei etwa 900° brüchig und porös wird, so daß etwa 1450° erforderlich sind, gibt es Tonarten (grauer Ton von Klingenberg am Main), die bei 1050—1200° vollständig dicht werden, und andere, die so viel schmelzende Bestandteile enthalten, daß die Masse bei dem ersten Brande nicht bloß dicht wird, sondern auf der Oberfläche schwach glasiert erscheint. Dies ist für viele Verwendungen zweckmäßig. Deshalb wird lehmhaltiger und kieselsäurereicher Ton als solcher gesucht und benutzt, für Hähne u. dgl.

Auch werden gewisse Beimengungen des Aluminiumsilikates beim Glühen so verändert, daß die Anzahl der Moleküle sich verringert und die Masse porös wird. Hat man z. B. ein Gemenge von Aluminiumhydrosilikat und Calciumkarbonat, so schwindet beim Glühen die Anzahl der Moleküle von 7 auf 5, indem Kohlensäure und Wasser entweichen, ohne weitere Einwirkung:

$$5\,Si_2O_9Al_2H_4 + 2\,CaCO_3 = 4\,Si_2O_7Al_2 + Si_2O_9Al_2Ca_2 + 2\,CO_2 + 10\,H_2O.$$

Es entstehen also Lücken. Die Masse bekommt die Beschaffenheit eines Filters und läßt Wasser durch.

Das Beispiel ist absichtlich übertrieben. Es brauchen nicht 7:5 Moleküle zu sein, damit der Erfolg eintritt.

Von diesem Erfolge aber macht man von alters her Gebrauch, weil die porösen Behälter, indem sie etwas Wasser durchlassen und zur Verdunstung bringen, den Inhalt lange Zeit kühl erhalten.

Bei Kenneh in Oberägypten findet sich ein solcher Ton, und noch heute werden daraus poröse Wasserkrüge hergestellt, die auf keinem Tisch in Kairo fehlen, ebenso wie sie auf dem Lande seit undenklicher Zeit verbreitet sind. Auch in anderen heißen Ländern ist diese Benutzung eine ganz allgemeine.

Also die Beschaffenheit des Tones, d. h. die Beimengungen des Aluminiumsilikates haben einen Einfluß auf die Plastizität, Farbe und Dichtigkeit, welcher zu bestimmter Benutzung führt und häufig die Glasur entbehrlich macht. Außerdem wird die Glasur auch absichtlich in anderer Weise hergestellt, als beim Porzellan.

Leichter im Feuer erweichende Tonarten können natürlich keine so schwer schmelzende Glasur aufnehmen, wie es der Kaolin tut, und viele gut zu modellierende, aber unschön in der Farbe bleibende Tonarten werden mit leicht schmelzenden, undurchsichtigen und weißen Glasuren überzogen.



Stellt man aber Glasuren her, die bei niedriger Temperatur fertig schmelzen und durchsichtige Gläser bilden, so lassen sich wieder mehr Unterglasurfarben anwenden, wie es z. B. bei dem Weichporzellan geschieht.

Dadurch kommt im ganzen eine große Mannigfaltigkeit der Tonwaren zustande. Um diese kurz zu charakterisieren, ist es am besten zu sagen: Das Porzellan, wie es besprochen wurde, ist eine Tonware, bei welcher Masse und Glasur gleiche Bedeutung haben. Daran schließen sich naturgemäß zwei große Gruppen von Erzeugnissen, die im wesentlichen dieselbe Art von Rohstoffen zur Grundlage haben und in ähnlicher Weise entstehen, an, nämlich:

1. Tonwaren, die gar keine Glasur haben, oder bei denen die Glasur Nebensache ist: Ziegel, Tonröhren usw., die im Großbetriebe unter Benutzung von Maschinen für den allgemeinen Gebrauch hergestellt werden;

2. Tonwaren, bei denen die Glasur und überhaupt Verzierung die Hauptrolle spielen: porzellanartige Produkte, Fayence, Majolika usw.

Zu der ersten Gruppe gehören naturgemäß diejenigen Tonwaren, die man zuerst und mit den einfachsten Mitteln hergestellt hat. Denn die Anwendung von Glasuren setzt schon die Kenntnis von Tonwaren überhaupt voraus.

Die ältesten Baudenkmäler, von denen man nachweisen kann, daß sie aus Ziegeln gemacht wurden, sind in Ägypten aufgefunden. Namentlich ist dies der Belustempel, dessen Altar auf 12000 Jahre geschätzt wird. Die bekannten Pyramiden, z. B. diejenige des Cheops, bestehen aus natürlichen Steinen von bedeutender Größe. An der Pyramide des Asychis aber befindet sich eine Steintafel mit der Inschrift: »Halte mich nicht gering im Vergleich mit den steinernen Pyramiden; denn ich rage vor ihnen hervor wie Zeus vor den Göttern. Mit der Stange in den See stechend, sammelten sie, was von Schlamm an der Stange hängen blieb, strichen Ziegel daraus und erbauten mich auf solche Weise.«

Man sieht also, daß man schon damals passenden Ton auswählte. Man begnügte sich nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, mit dem Nilschlamm, sondern verschaffte sich in ziemlich mühsamer Weise geeigneten Ton aus Landseen.

Der gewöhnliche Ziegel ist eine poröse Tonware, die bis zum beginnenden Sintern gebrannt ist und keine Glasur hat. Der dazu benutzte Ton weicht von dem reinen Aluminiumsilikat so weit ab, daß letzteres in günstigen Fällen 75 %, meist aber noch weniger ausmacht.

Die übrigen 25 oder mehr Prozent kommen also sehr in Betracht und sind gewöhnlich Quarz, Feldspat, Kalk- und Eisenverbindungen, sonst auch Glimmer und andere Mineralien, wie Schwefelkies usw. Von diesen wirken Glimmer, Feldspat, Eisenoxyd und Kalk insofern günstig, als sie das Zusammensintern erleichtern, natürlich nur, wenn sie fein verteilt sind und der Menge nach so zurücktreten, daß die Plastizität des Tons nicht beeinträchtigt wird.

Kieselgerölle, grobe Stücke von Calciumkarbonat usw. wirken aber störend, weil sie sich beim Brennen aufblähen, während der Ton schwindet, so daß der Zusammenhalt des Ganzen gelockert wird. Viel Schwefelkies macht den Ton unbrauchbar, weil das Eisensulfid nachher in Eisenvitriol übergeht und auswittert. Solche Auswitterungen entstehen auch, wenn infolge des Vorhandenseins von Chlornatrium Reaktionen beim Brennen eintreten; es können dabei Chlorcalcium, Chlormagnesium und andere hygroskopische Salze entstehen. Diese verhindern dann das Festwerden des Mörtels, halten die Wand feucht und veranlassen die Ansiedlung von Algen und Pilzen, welche durch Fäulnis und Verwesung ungesund wirken.

Man muß also immer die Nebenbestandteile des Tons durch Analyse feststellen. Dann kommt die Frage, ob man korrigieren kann. Das geschieht einerseits durch Zusatz von Sand oder Silikaten, welche den Prozeß des Sinterns erleichtern, andererseits, aber selten, dadurch, daß man verschiedene Tonsorten miteinander vermengt oder grobe Stücke aussondert; auch wohl durch Schlämmen. Allgemein erfolgt die Zubereitung wie beim Porzellan: Durchkneten, bis die Masse völlig homogen ist, und Stehenlassen mit Wasser, wobei Erhöhung der Plastizität wohl durch Mitwirkung von Bakterien erfolgt.

Dann erst beginnt der Prozeß des Formens; dieser erfolgt im Großbetriebe schon lange nicht mehr von Hand, sondern durch Maschinen von mancherlei Art, deren Gemeinsames etwa wie folgt sich darstellt.

Um Ziegel gewöhnlicher Art zu formen, läßt man den Ton, der gleichmäßig durchgeknetet und vorgeschoben wird, aus einer Öffnung von viereckiger Form kontinuierlich vortreten. Es erscheint ein endloser, viereckiger Stab aus Ton, von dem man durch die allgemein anwendbare Schneidevorrichtung, d. h. mit straff gespanntem Draht, einzelne Stücke in Form der Ziegelsteine abschneidet.

Liegen nun mehrere solcher Öffnungen nebeneinander, so lassen sich auch mit jedem Schnitt mehrere Ziegel schneiden.

Die Figur 93 läßt das Hervortreten des Tons und die Art des Abschneidens der Ziegel erkennen. Links oben sieht man vier Ziegel zugleich abschneiden.

Sind in der Austrittsöffnung viereckige Stäbe aus Eisen derartig angebracht, daß sich der Ton um diese formen muß, indem er austritt, so bildet sich ein Stab aus Ton mit Höhlungen, aus dem man Hohlziegel schneidet. Ist die Austrittsöffnung rund, und hat man in derselben einen runden »Dorn«, so schiebt sich eine Röhre vor, die in beliebiger Länge abzuschneiden ist.

Man sieht also, daß einfache Formen, die für den täglichen Gebrauch unendlich oft zu wiederholen sind, alle in dieser Weise entstehen, und zwar sowohl massive wie hohle.

Was nun Ziegel betrifft, so haben alle Maschinen noch etwas Gemeinsames, nämlich die Größe der Formen für die Ziegel. Diese

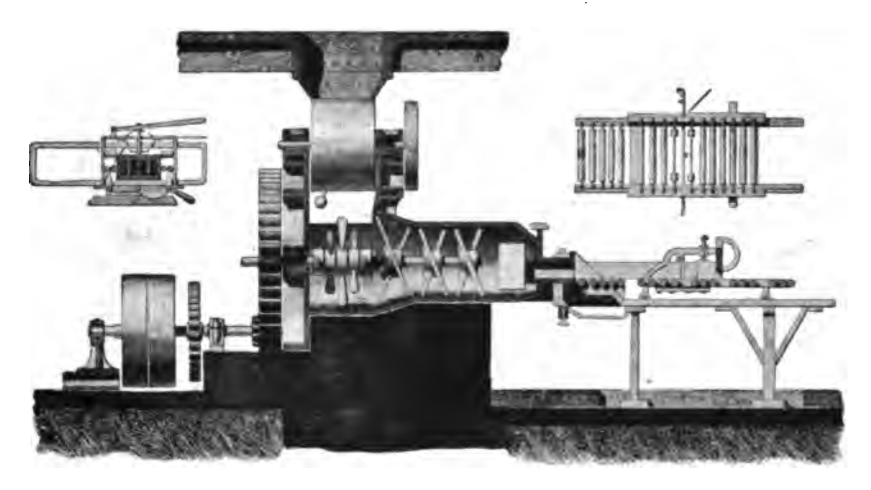


Fig. 93. Ziegelpresse mit Schneideapparat.

sind so bemessen, daß der gebrannte Ziegel in Deutschland »Normalziegel« ist, entsprechend den Maßverhältnissen von 25 : 12 : 6,5 cm. Dadurch bekommt es einen allgemein verständlichen Sinn, wenn man sagt: die Wand ist einen Ziegel (oder Stein) stark, zwei Ziegel stark usw.

Ebenso ausgebildet wie die Formerei ist dann das Brennen der Ziegel. Wie das Porzellan werden alle diese Tonwaren lufttrocken gemacht, bevor man sie brennt. Da sie aber viele Nebenbestandteile enthalten, so bekommen die Ziegel Risse, wenn man sie nachher plötzlich in die hohe Temperatur bringt, welche schließlich für die Sinterung erforderlich ist. Also stellt sich eine neue Aufgabe; die Hitze muß allmählich gesteigert werden. Dies erreicht man durch eine Art von Gasfeuerung in den »Ringöfen«.

Die Ringöfen zerfallen in eine große Anzahl von Abteilungen, 12—20, welche kreisförmig angeordnet sein können. Dies ist für die Erklärung am einfachsten; in Wirklichkeit ist die Anordnung jetzt meist, derjenigen des Porzellanofens entsprechend, eine ovale.

Die Art der Heizung ist diejenige einer Gasfeuerung. Wie aber schon bei dem Porzellanofen die Wärmespeicher nicht nach dem allgemeinen Schema der Gasfeuerung hergestellt waren, so ist hier das gleiche von den Generatoren zu sagen. Bei dem Ringofen hat man

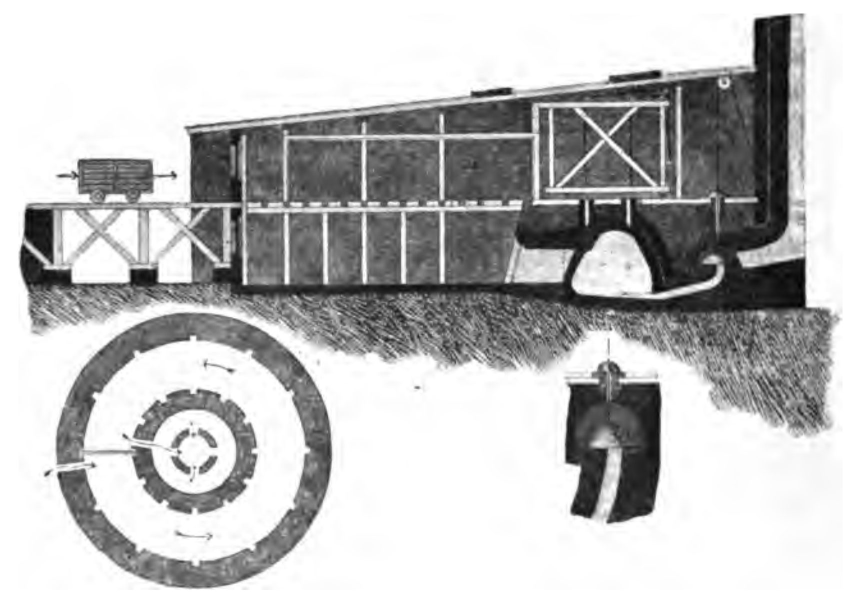


Fig. 94. Ringofen von Hoffmann.

keine besonderen Generatoren, und doch sind die wesentlichen Hilfsmittel der Gasfeuerung in Benutzung: 1. man heizt vor und zwar hauptsächlich die Luft; 2. man verbrennt kohlenoxydreiche Gase, die aus dem Brennmaterial selbst entwickelt werden.

Beides ist nicht mehr nach dem zuerst gegebenen Schema miteinander vereinigt, sondern mit Rücksicht auf den besonderen Zweck — allmähliche Steigerung der Temperatur — in folgender Weise bewirkt.

Sämtliche Abteilungen des Ringofens sind gleichartig gebaut und miteinander verbunden, jedoch so, daß jede einzelne von der anderen durch Papier oder eiserne Schieber getrennt werden kann (vgl. Fig. 94).

Diese Schieber spielen bei dem Betriebe ein große Rolle, weil

während des Betriebes zwar in allen Kammern Ziegel sind, aber Ziegel in sehr verschiedenen Zuständen, was die Temperatur betrifft.

Das Ganze zerfällt demnach in drei Gruppen:

1. die Ziegel sind fertig gebrannt und noch heiß, etwa 800° abgebend an Luft;

2. stark vorgewärmt, so daß sie die Erhitzung auf 1000° ertragen, ohne Risse zu bekommen;

3. lufttrocken, aber noch vorzuwärmen, und zwar durch den Strom der Verbrennungsprodukte.

Ist nun der Schieber niedergelassen vor der Abteilung der heißen, fertig gebrannten Steine und hinter der Abteilung der kalten, lufttrocknen, so verfährt man in folgender Weise:

1. Man öffnet die Tür da, wo fertig gebrannte Steine sind. Die Luft erhitzt sich also, indem sie über die heißglühenden Steine hinstreicht und kühlt die Steine gleichzeitig ab;

2. man streut Brennmaterial ein, wo die Steine schon stark vorgeheizt sind, so daß sie hohe Glut vertragen können, also in den mittleren Abteilungen des Ringofens. Dort werden also bei geringem Luftzutritt kohlenoxydreiche Gase erzeugt und die Steine nun fertig gebrannt;

3. man leitet die Verbrennungsgase über neu eingebrachte, nur getrocknete Steine, so daß diese vorgeheizt werden und die Gase erst dann zum Schornstein ziehen.

Da nun sämtliche Abteilungen ein Ganzes bilden, so finden keine schroffen Übergänge statt, sondern allmähliche Steigerung der Hitze. Das ist das Eigentümliche bald nach Beginn, wenn die fertigen Steine ausgeräumt und neue zum Brennen eingestellt werden. Entsprechend der veränderten Stellung des Schiebers findet nun Einstreuen des Brennstoffs an anderer Stelle und der Abzug der Verbrennungsgase an der nun am weitesten entfernten Stelle statt (vgl. Fig. 94 unten links).

Der Betrieb wird also ein ununterbrochener, der Herstellung eines großen Verbrauchsgegenstandes entsprechend. Man macht in jedem Ringofen täglich Tausende von Steinen fertig, in den größten Ziegeleien mit wenigen Öfen 30—40000 Steine.

Dabei ist das Maximum der allmählich zunehmenden Temperatur etwa 1000°, und dieses Maximum liegt stets an einer von der Arbeitsöffnung entfernten Stelle.

Von den so hergestellten Ziegeln verlangt man in erster Linie Festigkeit und Dauerhaftigkeit, während die Verzierung nur etwas Nebensächliches ist. Aber die Verzierung ist auf Produkten aus Ziegelton

anzubringen, und dadurch wird der Übergang zu Tonwaren gemacht, die bedeutend höher stehen, obwohl sie immer noch ohne Glasur sind.

Dies sind mit der Hand geformte oder auf Formen abgezogene Tonwaren, die eine gewisse Farbe zeigen, z. B. Terrakotten (Terra cotta bedeutet gebackene Erde).

Der Ton dafür ist sorgfältig geschlämmt und häufig zur Erzielung einer gewissen Farbe besonders hergerichtet; man mischt dunkelbrennenden mit hellbrennendem Ton oder setzt Eisenhammerschlag, Braunstein usw. vor dem Brennen zu, so daß rote und braune Farbe entsteht. Die nach Art des Porzellans geformte und gebrannte Masse liefert nicht nur Figuren und Reliefbilder; sie dient in größerem Umfange für Bauornamente der verschiedensten Art.

Dadurch kommt man schon ziemlich weit. Aber eigentliche Kunstwerke auf dem Gebiete der Keramik kommen erst mit Hilfe von Glasuren zustande. Dieses Hilfsmittel ist also jetzt in eingehender Weise zu bezeichnen.

In der Tat ist beim Porzellan nur eine besondere Art von Glasur, und zwar eine durchsichtige erwähnt; es gibt aber viele und namentlich undurchsichtige, weiße und farbige Glasuren. Undurchsichtige Überzüge machen natürlich die darunter liegende Masse unkenntlich. Während die durchsichtige Glasur des Porzellans Kaolin durchscheinen läßt, bewirkt eine undurchsichtige Glasur, daß die Farbe und Beschaffenheit der »Masse« verschwindet, während die Glasur dem Ganzen ihr Gepräge gibt. Also muß man die Glasuren vor allem in durchsichtige und undurchsichtige einteilen.

Was die erste Gruppe betrifft, so ist neben der Porzellanglasur noch eine durchsichtige zu erwähnen, die zufällig auf dem Ton selbst zustande kommt. Kieselreicher Ton selbst bildet eine Glasur, wenn ihm Alkalien in geeigneter Weise zugeführt werden. Solchem Aluminiumsilikat fehlt ja nur Alkali, damit sich wieder Feldspat bildet, und dieser schmilzt wie ein Glas.

Deshalb bildet man häufig und mit gutem Erfolge eine Glasur, indem man Kochsalz während des Brandes im Ofen aufstreut. Dabei bleibt dann der gelbe und braune Ton erkennbar wie der Kaolin unter der Porzellanglasur.

Anders stellt sich die Sache bei der Anwendung von undurchsichtigen Glasuren. Dann wird der Ton zum Träger einer völlig anders erscheinenden Substanz. Dies geschieht in der einfachsten Weise, wenn man Platten aus gewöhnlichem Ton herstellt und mit weißer oder farbiger Glasur bedeckt. Dann erscheint die so hergestellte »Ofenkachel« wie Porzellan; sie ist aber ihrem Wesen nach etwas ganz

anderes. Dasselbe geschieht, wenn man gewöhnliche, aus geringem Ton geformte Töpferwaren mit irgendeiner farbigen Glasur bedeckt.

Überhaupt sind dadurch zwei Mittel an die Hand gegeben, welche zu einer Wirkung zu vereinigen sind, nämlich erstens die Plastizität des gewöhnlich gelben oder braunen Tons, welche es leicht möglich macht, naturfarbige Form herzustellen und ferner Belebung und Verzierung dieser Form durch Glasuren.

Diese Mittel sind vom Kunsthandwerk und von Künstlern von jeher benutzt. Für das erste geben Beispiele: alte Perlen und Zierrat aus glasiertem Ton, neue Perlen mit Schmelz und Tonplatten mit Muster jeder Art. Höher stehende Kunstarbeiten sind zuerst für den Kultus in gleicher Weise hergestellt worden: Götterbilder und symbolische Figuren, namentlich ägyptischen Ursprungs, mit feiner, aber außerordentlich widerstandsfähiger Glasur, die zum Teil Jahrtausende alt sind. Man erkennt an jeder kleinen Verletzung den plastischen Ton von brauner Erdfarbe, der die Hauptmasse bildet, und es ist festgestellt, daß die feine, harte Glasur aus Kieselsäure, Alkali und einem Oxyd der schweren Metalle (oder mehreren solchen Oxyden) besteht.

Bei diesen alten Arbeiten spielt die Handgeschicklichkeit eine große Rolle. Man nimmt an, daß die feine Schicht der Glasur mit dem Pinsel aufgetragen ist, nachdem man sie mit einem Firnis aus Wachs und Mastix zubereitet hatte.

In der gleichen Weise erklären sich viele künstlerisch hochstehende Arbeiten auf Ton, insbesondere die Glasuren auf Majolika und Fayencearbeiten des Mittelalters. Diese sollen ihre Bezeichnung dem Umstande verdanken, daß sie zuerst auf der Insel Majorka und in der Stadt Faënza in Oberitalien hergestellt wurden — mit einer gewissen Kunstfertigkeit, die Aufsehen erregte.

Sie sind die Typen von Arbeiten auf Ton, die in der ganzen Welt verbreitet sind und zum Teil sehr geschätzt werden. Das Wesen der Sache ist das gleiche; man erkennt auf der Rückseite oder auf dem Bruch den unschönen Ton, dessen Plastizität dem Künstler gedient hat. Darauf sind weiße und farbige Glasuren angebracht, ziemlich mangelhaft als solche, aber mit guter Gesamtwirkung.

Auch ist der gewöhnliche Ton mit einer weißen oder schwach gefärbten Glasurschicht überzogen und dann bemalt, so daß man erst glaubt, Porzellanmalerei vor sich zu haben. Diese Glasuren auf einem schneller erweichenden, nicht feuerfesten Ton sind aber meistens leicht schmelzende und weniger widerstandsfähige als die Feldspatglasur, für welche als Normalbestandteile gelten:

79 Teile SiO_2 (Kieselsäure)

21 Teile { Al_2O_3 (Tonerde)
K_2O (Kaliumoxyd)
CaO u. MgO (Calciumoxyd und Magnesiumoxyd).

Das entspricht ungefähr der Zusammensetzung eines Feldspats; eine solche Glasur wird daher richtig als »Spatglasur« bezeichnet. Sie schmilzt sehr schwer und paßt eben nur für eine im Feuer nicht nachgebende Masse, bei Herstellung eines im ganzen sehr widerstandsfähigen Produktes, wie es Porzellan ist.

Macht man eine solche Glasur undurchsichtig, indem man Zinnoxyd oder Calciumphosphat hinzufügt, so schmilzt sie natürlich noch schwerer, allerdings dann zu einem weißen Email. Im ganzen schmilzt sie so schwer, daß sie auf einem nachgiebigen, plastischen Ton zur Herstellung einer Majolikaarbeit nicht anzuwenden ist.

Darin liegt der Grund, weshalb sich neben der Spatglasur viele andere eingebürgert haben. Man hat ja keine Schwierigkeit, leichter schmelzende Glasuren herzustellen. Sobald mehr Alkali und außerdem passende Bleiverbindungen benutzt werden, bilden sich Bleisilikate; diese schmelzen, wie beim Glase gezeigt, ganz leicht, auch indem sie Zinnoxyd usw. aufnehmen. Deshalb sind fast alle neueren Glasuren, die dem Produkt ein gefälliges Aussehen geben, sowohl weiße als farbige: Bleiglasuren.

Diese haben nun eine wesentlich andere Zusammensetzung; z. B. hat eine Ofenkachelglasur:

auf 100 Teile SiO_2 (Kieselsäure)

84 Teile { 11 „ Al_2O_3 (Tonerde)
13 „ K_2O+Na_2O (Kalium und Natriumoxyd)
60 „ PbO (Bleioxyd)

und außerdem 34 „ SnO (Zinnoxyd).

Eine solche Glasur mit hohem Alkali- und Bleigehalt ist natürlich lange nicht so haltbar wie die Spatglasur. Dieser Unterschied wird kaum bemerkt bei Gegenständen, die nur den Angriff der Atmosphärilien auszuhalten haben, aber nicht eigentlich gebraucht werden. Es muß schon eine mit Blei überladene oder sonst ganz unrichtig zusammengesetzte Glasur sein, die auf einer fest angebrachten Platte dem Angriff der Atmosphärilien nachgibt, z. B. auf einer Ofenkachel.

Ebenso hat die Sache keine Bedeutung bei Kunstgegenständen, weil man damit vorsichtig umzugehen pflegt. Wohl aber hat die Angreifbarkeit ihre Bedeutung bei Gebrauchsgegenständen, und doch wird

gerade für diese nicht am wenigsten Gebrauch von solchen Glasuren gemacht. Wie man sieht, geben sie einer geringen Tonware das Aussehen von Porzellan. Es liegt also nahe, mit diesem Hilfsmittel Teller und Tassen, überhaupt alle aus Porzellan herzustellenden Gebrauchsgegenstände nachzuahmen.

Das geschieht in größtem Umfange, indem man Pfeifenton, der von Kaolin zu unterscheiden ist, schwach brennt und mit Bleiglasur überzieht. Dies sind leichte Arbeiten im Vergleich mit den für Porzellan auszuführenden; demgemäß erhält man ein minderwertiges Produkt.

Die Täuschung wird dadurch vollständiger, daß man vom Porzellan übernommene Verzierungen anbringt. So kommt die große Masse der porzellanartigen Produkte zustande, die man als Steingut, Steinzeug, Weichporzellan oder Frittenporzellan usw. bezeichnet. Diese Produkte sind erstens brüchiger als Porzellan, weil die Masse anders zusammengesetzt oder nicht so hart gebrannt ist, auch nicht so hell klingt, zweitens chemisch veränderlicher, weil die Glasur, die Verzierung oder beides, viel Alkali und Blei enthält. Infolgedessen werden viele schon durch häufige Wirkung von heißem Wasser verändert, viele durch Essig oder andere, in Speisen oder Getränken enthaltene Säuren.

Auch ist es klar, daß solche Glasur den chemischen Prozessen, die man in Tiegeln und Schalen aus echtem Porzellan ohne Bedenken vornimmt, nicht standhalten würde. Es wird bei höherer Temperatur eine je nach der chemischen Natur der Präparate verschiedene Reaktion auf die ziemlich veränderliche Substanz der Glasur eintreten.

Deshalb ist es zunächst wesentlich festzustellen, wo Blei vorhanden ist; denn als Verzierung kommen bleihaltige Farben auch auf Porzellan vor. Diese Unterscheidung wird dadurch ermöglicht, daß Blei durch Reduktion ausgeschieden wird, wenn man die Bleisilikate erhitzt und Wasserstoff überleitet.

Gegenstände, welche Bleiglasuren haben, werden also bei dieser Probe auf der ganzen Oberfläche dunkel, während nur schwarze Stellen entstehen, wenn mit bleihaltigen Farben Verzierung hergestellt ist. Dann folgt die genauere Untersuchung auf Alkali und Blei.

Mit der Anwendung dieser Bleiglasuren ist auch wohl eine Schädigung verbunden, so daß man bleifreie Produkte »Gesundheitsgeschirr« nennt. Dabei ist jedoch nicht an den Gebrauch zu denken, weil die Menge der jedesmal abgehenden Substanz zu gering ist. Es handelt sich um das Verstäuben der feingepulverten Glasuren bei der Fabrikation. Dies ruft bei den Arbeitern die »Töpferkolik« hervor, wenn das Blei der Glasuren zur Wirkung kommt.

Alles dies drängt auf Verbesserungen hin. Es handelt sich darum, Glasuren anzuwenden, die erheblich leichter schmelzen als Porzellanglasur, die aber kein Blei enthalten und chemisch so beständig sind, daß sie in Apotheken, in Fabriken, im Hausgebrauch bei niederer und höherer Temperatur unverändert bleiben.

Dafür gibt es ein wesentliches, mehr und mehr in Aufnahme kommendes Mittel, nämlich die Anwendung von Borsäure neben der Kieselsäure, z. B. in Form von Calciumborat.

Natürlich muß neben der Beständigkeit ein gutes Aussehen, der sogenannte Schmelz der Glasur erzielt werden; insofern sind die Bleiglasuren nicht ganz leicht zu verdrängen. Es gelingt aber schon bei Anwendung von Borsäure innerhalb folgender Grenzen:

SiO_2 (Kieselsäure)	100 Teile	bis zu	100 Teile	
K_2O (Kaliumoxyd)	4 „	} 32 Teile	7,5 „	} 37,5 Teile.
CaO (Calciumoxyd)	16 „		17,5 „	
Al_2O_3 (Tonerde)	12 „		12,5 „	
B_2O_3 (Borsäure)	20 „		12,5 „	

Man sieht also, daß man durch eine gewisse Erhöhung des Alkaligehalts ebenfalls wirken kann. Im ganzen bedarf diese, sehr großer Anwendung fähige Sache noch der eingehenderen Bearbeitung.

Zu den Anwendungen solcher Glasuren gehört auch die Herstellung von Druckkesseln, sogenannten Autoklaven, welche als »emaillierte« bezeichnet werden. Eiserne Druckkessel für die Farbenindustrie, in denen mit Salzsäure, Schwefelsäure usw. gearbeitet wird, sind im Innern mit Glasur überzogen. Dazu wird die Metallfläche mit einer Grundglasur, die aus Borax, Feldspat, Sand, Ton und Magnesia besteht, überschmolzen. Auf dieser ersten Schicht wird dann eine zweite Glasur, die keine Tonerde, aber Zinnoxyd und Calciumphosphat enthält, aufgeschmolzen.

Bei beiden ist erforderlich, was zu Anfang erwähnt wurde, nämlich die Anpassung bezüglich der Ausdehnung in der Hitze und Zusammenziehung in der Kälte. Denn sobald Risse entstehen, hat das Ganze keinen Wert. Die zweite muß außerdem chemisch widerstandsfähig sein, damit man mit Chloriden, die sich in der Hitze spalten, mit Sulfosäuren, mit kaustischen Alkalien usw. arbeiten kann, wie es die heutige Technik verlangt.

Damit schließt die Beschreibung der Silikate.

Mineralische Farbstoffe

können in der schon mehrfach erwähnten Weise benutzt werden, indem sie von einer schmelzenden Masse — von Glas oder Glasur — aufgenommen werden; auch indem sie selbst schmelzen.

Wenn dabei ein Bindemittel angewendet wird, der Farbstoff z. B. mit einem ätherischen Öl angerieben wird, damit man ihn mit dem Pinsel auftragen kann, so muß dieses Bindemittel bei der Fixierung, also beim Einbrennen oder Aufbrennen, völlig verschwinden.

Nicht weniger wichtig und verbreitet ist die Verwendung solcher Farben mit Hilfe von Bindemitteln, welche nicht zerstört werden, aber doch gewisse Veränderungen erfahren, indem sie die Vermittelung zwischen Farbe und Unterlage übernehmen. Das ist die Verwendung von Farben für künstlerische Zwecke in der Öl- und Wassermalerei, sowie zum Anstreichen von Holz, Eisen, Stein usw. Dabei ist das Bindemittel entweder ein trocknendes Öl oder Wasser mit einem Klebstoff, wie Gummi und Leim; in einzelnen Fällen auch Wasserglaslösung, wie schon erwähnt.

Von den so zu benutzenden Farbstoffen sind ganz allgemein gewisse Eigenschaften zu verlangen. Die erste und wichtigste darunter ist die Deckkraft. Ein guter Farbstoff muß, in geringer Menge aufgetragen, eine aus Leinwand, Holz usw. bestehende Fläche so bedecken, daß eine gleichmäßige Färbung entsteht, und daran darf sich, während das Bindemittel trocken wird, nichts Wesentliches ändern.

Diese Eigenschaft hängt mit dem Aggregatzustande zusammen und kommt durchaus nicht allen Stoffen, z. B. nicht allen weißen Substanzen zu. Im allgemeinen decken kristallinische Verbindungen nicht, sondern amorphe, also diejenigen, welche keine Neigung haben, ihre eigene Form anzunehmen, vielmehr sich jeder Unterlage anschmiegen, wie der plastische Ton es tut.

Die zweite nicht weniger wichtige Eigenschaft solcher Farbstoffe ist die Widerstandsfähigkeit gegen Licht, gegen Atmosphärilien und andere unvermeidliche Einflüsse. Dieser Eigenschaft verdankt man es, daß die Bilder von Raffael und anderen Meistern des 16. Jahrhunderts heute noch den Eindruck machen wie damals, daß sogar Bildnisse und Wandmalereien des Altertums uns unverändert überliefert sind, daß man aus dem Trümmerhaufen des durch die Asche des Vesuvs zerstörten Pompeji Malereien ans Licht fördern konnte, welche Sitten und Gebräuche der damaligen Zeit schildern. Es sind solche Wandmalereien, welche uns berichten, wie damals Münzen geprägt

wurden, wie man pharmazeutische Mittel zubereitete und wie man färbte.

Die dazu benutzten Farbstoffe sind nicht grell, aber sie wirken noch heute, während manche heute verwendete Farbe sich im Laufe weniger Jahre stark verändert, ja sogar gänzlich ausbleicht.

Wenn man nun fragt, welche Farbstoffe in früherer Zeit benutzt wurden, so ist die Antwort: hauptsächlich die in der Natur vorkommenden. Diese aber haben die erwähnten Einflüsse meistens bei ihrer Entstehung erlitten und verändern sich dadurch nicht weiter.

Einige Aufschlüsse über die in Pompeji benutzten Farben gibt eine Mitteilung in den Verhandlungen des Internationalen Kongresses in Rom 1906.

Jetzt sind es meist künstlich hergestellte Farbstoffe, die in sehr bequemer Zubereitung angeboten werden. Die Auswahl ist eine viel größere; jede Abstufung der Farbe ist fertig zu finden; aber die Haltbarkeit ist zweifelhaft.

Davon haben sich die alten Meister, namentlich die aus den Zeiten des Mittelalters her bekannten Meister, wenn überhaupt eine künstlich hergestellte Farbe in Betracht kam, genau überzeugt; das muß man heute ebenso tun, wenn man etwas Bleibendes machen will.

Danach sind bei der folgenden Aufzählung der Mineralfarbstoffe immer die natürlichen vorangestellt und die künstlichen bezüglich ihres Verhaltens gekennzeichnet.

I. Weiße Farben

sind in der Natur reichlich vorhanden. Geschlämmte Kreide und geschlämmter weißer Ton (Kaolin) finden allgemeine Verwendung; daneben Gips, Schwerspat usw.

Ausgezeichnet durch seine Deckkraft und deshalb als Ölfarbe vorzugsweise benutzt ist aber ein nach verschiedenen Verfahren herzustellender Farbstoff, das Bleiweiß.

Unter Bleiweiß versteht man Bleihydroxydkarbonat, und zwar ein Karbonat von nicht ganz bestimmter Zusammensetzung, etwa der Formel $(CO_3)_2 \cdot Pb_3 \cdot (OH)_2$ entsprechend, also vielleicht:

$$
\begin{array}{l}
\qquad Pb \cdot OH \\
\quad / \\
CO_3 \\
\quad \backslash \\
\qquad Pb \\
\quad / \\
CO_3 \\
\quad \backslash \\
\qquad Pb \cdot OH.
\end{array}
$$

Verbindungen dieser Art sind amorph. Ein gutes Bleiweiß zeigt unter dem Mikroskop nur kleine Kügelchen von etwa 0,001 mm Durchmesser. Damit hängt die erste Eigenschaft zusammen; solches Bleiweiß deckt ausgezeichnet, während einfacher zusammengesetzte kristallinische, weiße Bleiverbindungen diese Eigenschaft nicht besitzen.

Bleiweiß ist im Wasser unlöslich und wird von den Atmosphärilien nicht angegriffen, im Lichte nicht verändert. Dagegen ist es löslich in Essigsäure und Salpetersäure, angreifbar durch Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen. Besonders der letztere Umstand hat dazu geführt, daß man viele andere weiße Stoffe an die Stelle zu setzen versucht hat. Wegen des Vorzuges der Deckkraft kehrt man aber immer zum Bleiweiß zurück und schützt gegen den Einfluß schwefelhaltiger Gase durch das Bindemittel, insbespndere durch trocknende, Firnis bildende Öle und durch besonderen Firnisüberzug.

Das sind Mittel, welche schützen können, solange es sich um Verwendung einer einzigen Farbe handelt. Sind aber mehrere Farbstoffe zu vermischen, um einen Übergangston herzustellen oder unmittelbar neheneinander zu verwenden, so fragt es sich, ob diese in Reaktion treten können. Aus dem Versuch geht oft hervor, daß zwei zusammen unverwendbar sind.

Mit Ultramarin und mit Schwefelkadmium z. B. ist Bleiweiß aus diesem Grunde gar nicht zusammenzubringen. Denn im einfachsten Falle, wenn Schwefelkadmium und Bleiweiß längere Zeit in Berührung bleiben, findet eine Einwirkung statt, die man wie folgt andeuten kann:

$$\underset{\text{Bleiweiß}}{(CO_3)_2Pb_3(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelkadmium}}{3\ CdS} = \underset{\text{Schwefelblei.}}{3\ PbS}\ \text{usw.}$$

Es ist keine sofortige Umsetzung nach einfacher Gleichung, aber allmähliche Bildung von Schwefelblei, welches schwarz ist und den Farbenton völlig stört.

Demgemäß findet man, wenn Ultramarinblau einmal mit Bleiweiß und ein andermal mit Zinkweiß so vermischt wird, daß zunächst ein gleiches Hellblau entsteht, nach einiger Zeit deutlichen Unterschied. Das erste wird grau. Das zweite ist unverändert geblieben.

Obwohl nun daraus folgt, daß man nicht Hellblau durch Vermischung von Ultramarin und Bleiweiß herstellen darf, so wird doch die Hauptverwendung des letzteren dadurch nicht gestört.

1. Darstellung von Bleiweiß. Für ein weißes Produkt braucht man natürlich ein reines Blei. Der Begriff »rein« ist aber relativ. Es ist klar, daß man für Bleiweiß nicht dasselbe Blei gebrauchen

kann wie für Schwefelsäurekammern, Abdampfpfannen und Apparate. Denn für diese braucht man hartes Blei, und die Härte des Metalls ist durch erheblichen Antimongehalt bedingt.

Aber es kommt in Frage, ob noch Hundertstel Prozente von Einfluß sind; dies ist gleich klarzustellen, weil es auch bei anderen Farbstoffen in Frage kommen kann, und weil man die Art der Vorgänge bei der Farbstoffbildung berücksichtigen muß, wie das Beispiel des Bleiweiß zeigt.

Noch aus Blei, welches 99,9 Prozente Pb enthält, entsteht unter Umständen rötlich oder grau gefärbtes Bleiweiß, und man hat wohl angenommen, daß daran Hundertstel Prozente von Silber oder Antimon schuld seien. Erst nachdem silber- und antimonfreies Blei dieselben Erscheinungen gezeigt hatte, mußte der Grund der erwähnten Färbungen, welche das Bleiweiß unverkäuflich machen, darin gesucht werden, daß dieses neben dem Karbonat andere, aus Blei entstandene Verbindungen enthält.

In der Tat ist Bleisuboxyd die bekannte graue Haut, welche bei Oxydation des Bleis bemerkt wird, und ist Bleihyperoxyd die ebenso bekannte rote Verbindung, Mennige. Beide können in geringer Menge entstehen.

Es kommt also neben der »Reinheit« des Bleis, d. h. Freiheit von erheblichen Mengen anderer Metalle, das Darstellungsverfahren ganz besonders in Betracht. So gibt es denn viele Vorschriften für Bleiweiß, und man muß jede Vorschrift sehr genau prüfen.

Fällt man Bleiacetat oder Bleinitrat mit Soda, so erhält man zwar basische Karbonate, aber nicht Fällungen mit den physikalischen Eigenschaften des Bleiweiß; beim Fällen mit Ammoniumkarbonat bildet sich deutlich kristallinisches Bleikarbonat, welches gar nicht zu gebrauchen ist.

Für das amorphe, deckende Bleiweiß müssen daher andere Methoden befolgt werden. Die verbreitetste ist: Zerlegung stark basischer Bleiacetate durch gasförmige Kohlensäure.

Die ersteren bildet man durch allmähliche Einwirkung geringer Mengen von Essigsäure auf Blei, welches stark im Überschuß vorhanden ist. Ebenso folgt die Kohlensäureeinwirkung allmählich.

Prozesse dieser Art lassen sich so leiten, daß weder Suboxyd noch Superoxyd entsteht; aber natürlich gehört dazu eine gewisse Methode des Arbeitens, und diese ist genau einzuhalten.

Zum Beispiel werden Bleiplatten gitterförmig gegossen in einer Dicke von 3—12 mm, so daß sie viel Oberfläche haben. Diese Platten setzt man, zu je 10 Stück, in Rahmen ein, welche, auf Rollen laufend, in Abständen von 25 mm in eine Kammer eingeführt werden.

Auf dem Boden der Kammer liegen Dampfröhren, ferner Behälter mit 5 prozentiger Essigsäure, so daß eine schwache Essigatmosphäre in der Kammer erhalten wird. Gleichzeitig wird von oben Kohlen-

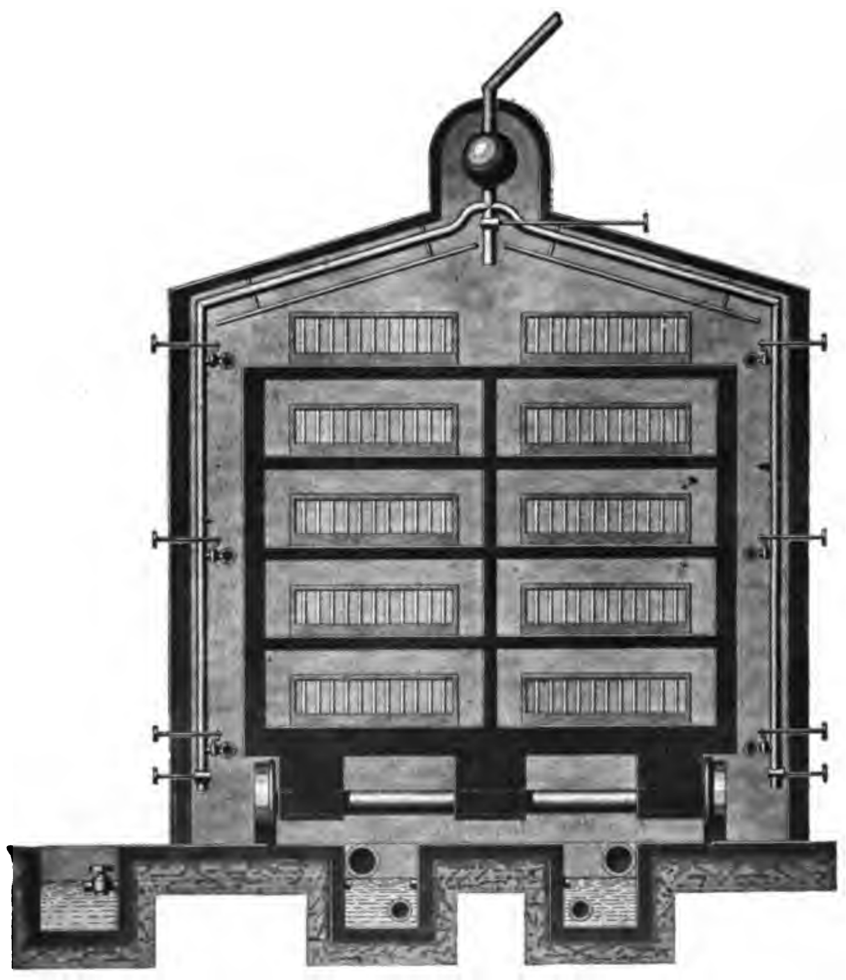


Fig. 95. Apparat zur Gewinnung von Bleiweiß.

säure zugeleitet und verteilt. Je nachdem die Platten 3—12 mm stark sind, dauert der Prozeß 12 Tage bis 4 Wochen.

Die Einrichtung des Apparats gibt die Fig. 95 wieder.

Das Produkt blättert allmählich ab und fällt auf die Rahmen. Es ist dann auszukochen, um Acetat zu entfernen, auch zu mahlen und zu schlämmen, um Bleipartikelchen auszusondern.

Mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Bleistaubes findet man auch besondere Apparate für die Trennungsarbeit; z. B. eine Trommel mit drehbarer Welle, die etwas unter dem Mittelpunkte der Trommel eingesetzt ist, so daß die an der Welle angebrachten Arme unten dichter an die Trommelwand streifen wie oben.

Die durch seitliche Trichter eingeführten und in der Trommel von Wasser aufgenommenen Stücke können daher nicht unten liegen bleiben, sondern werden immer wieder nach oben geführt und fallen nach unten, bis alles Bleiweiß abgeblättert ist.

Dieses passiert ein Sieb, bevor es durch den Hahn abgelassen wird, und tritt in Schlämmbottiche zur weiteren Reinigung, wie auf der Fig. 96. zu erkennen ist.

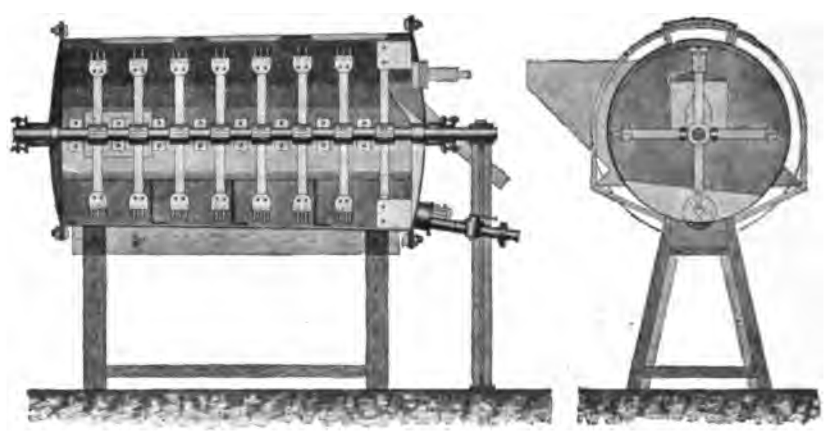


Fig. 96. Apparat zur Bleiweißgewinnung.

Neuere Versuche[1]) haben gezeigt, daß man in kürzerer Zeit zum Ziele kommt, wenn man ein besonders fein verteiltes Bleioxydhydrat herstellt und dieses mit Kohlensäure behandelt.

Der Betrieb gestaltet sich in folgender, ebenfalls nicht einfacher Weise: Das nach bekannter Methode durch Glühen an der Luft erhaltene Oxyd, die Bleiglätte, wird durch wasserstoffhaltige Gase, also durch sogenanntes Wassergas, unter Erhitzung reduziert. Es entsteht ein Suboxyd, welches sich bei Berührung mit Wasser in ein fein verteiltes Bleioxydhydrat verwandelt. Letzteres liefert unter besonderen Bedingungen ein basisches Karbonat, welches die Deckkraft und überhaupt die physikalischen Eigenschaften von Bleiweiß besitzt.

[1]) Vgl. N. Caro: Das Bischofsche Bleiweißverfahren, Verhandlungen zur Beförderung des Gerwerbfleißes 1906 S. 160.



Die besonderen Bedingungen sind: Abwägen des Hydrats und Abmessen der Kohlensäure, die in sogenannte Karbonisatoren eingeleitet wird. Zur Beschleunigung der Reaktion wird in dem Karbonisator etwas neutrales Bleiacetat zugesetzt.

Im ganzen geht hieraus hervor, daß besondere Verfahren zu befolgen sind, wenn man die für Farbstoffe erforderlichen Eigenschaften, die nicht bloß von der chemischen Zusammensetzung abhängen, erzielen will. Der Aggregatzustand des Produktes behält in allen weiteren Fällen seine Wichtigkeit.

Außer Bleiweiß stellt man als weiße Farbstoffe her:

2. Zinkweiß, ZnO. Es wird durch Schwefelverbindungen nicht merklich verändert, weil Schwefelzink ebenfalls weiß ist, besitzt aber nicht die Deckkraft von richtig hergestelltem Bleiweiß.

Das Verfahren der Darstellung von Zinkweiß als Farbstoff gibt einen neuen Beleg dafür, daß in diesem Zusammenhange die physikalische Beschaffenheit das wesentliche ist. Zinkoxyd entsteht, wie bei Schwefeldioxyd erwähnt wurde, aus Schwefelzink nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Schwefelzink}}{ZnS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Dieses Oxyd ist aber wegen seiner Beschaffenheit für Malerzwecke nicht zu gebrauchen; es folgt also:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Zinkoxyd.}}{ZnO}$$

Das durch Reduktion in großem Maßstabe hergestellte Zink verbrennt bei etwa 500° C. und bildet dann eine lockere, weiße, für die Verwendung als Farbe geeignete Masse. Natürlich muß der Prozeß der Verbrennung besonders geregelt und für Sammeln des leichten Produktes gesorgt sein.

Man hat Retorten aus feuerfestem Ton mit ovalem Querschnitt, die an der einen Seite offen sind, so daß die Zinkdämpfe entweichen können. Von der anderen Seite findet die Zuleitung von Generatorgas und von Luft in dem Verhältnis, daß genügend Sauerstoff für die Oxydation des Zinks geliefert wird, statt.

Die Retorten liegen reihenweise in Betriebsöfen, welche zunächst auf Weißglut erhitzt und dann mit Zink beschickt werden. Dieses verbrennt und wird durch den Strom der eingeleiteten Gase regelmäßig abgeführt zu einem System von Kammern, in denen sich ein ganz leichtes, lockeres, für den Gebrauch geeignetes Zinkweiß absetzt.

Die untenstehende Figur 97 erläutert dies.

3. Der erwähnte Unterschied in der physikalischen Beschaffenheit tritt mit gleicher Bedeutung hervor bei der noch zu erwähnenden weißen Farbe, dem durch Fällung hergestellten Bariumsulfat, blanc fixe. Obwohl, wie erwähnt, natürliches Sulfat, der Schwerspat, für gewisse Zwecke benutzt werden kann, ist doch das allgemein in der Aquarell-

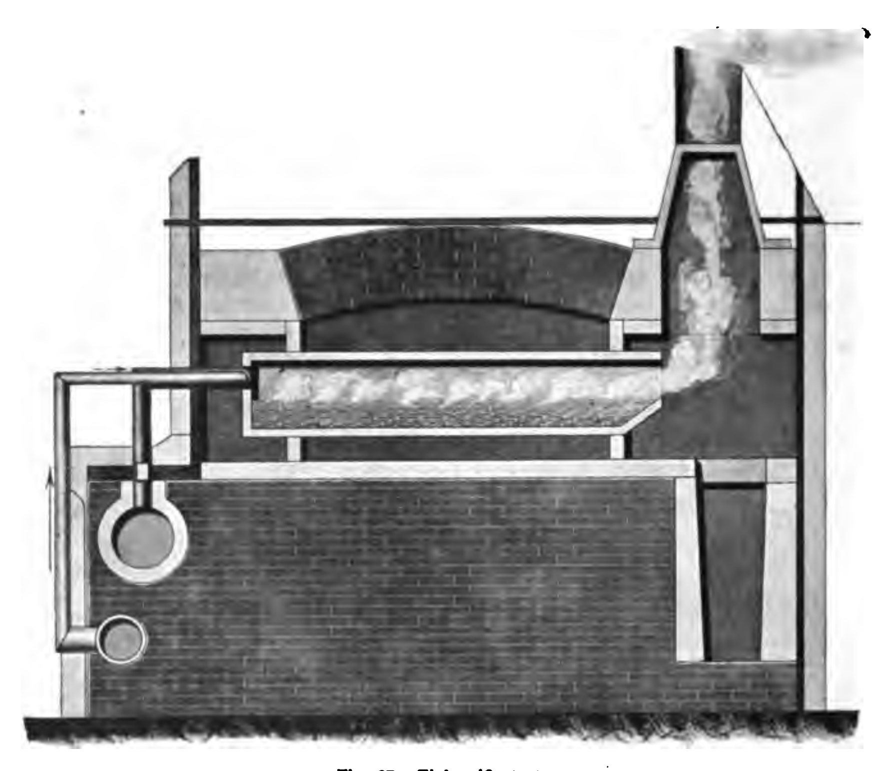


Fig. 97. Zinkweißretorte.

malerei benutzte »blanc fixe« ein Präparat: Bariumsulfat mit Deckkraft aus Bariumsulfat, welches so gut wie keine Deckkraft besitzt.

Der natürliche Schwerspat wird durch Glühen mit Kohle leicht zu dem reaktionsfähigen Schwefelbarium reduziert. Daraus macht man Chlorbarium oder andere lösliche Salze und fällt das Sulfat wie gewöhnlich.

Es ergibt sich also hieraus eine Regel, die für das ganze Gebiet der Mineralfarbstoffe ihre Geltung behält. Das Darstellungsverfahren ist immer so zu gestalten, daß ein Produkt von geeigneter Beschaffen-

heit entsteht; es muß sich mit Öl oder anderen Bindemitteln zu einer homogenen Masse verbinden lassen, welche die zu färbenden Stoffe gleichmäßig überzieht und daran haften bleibt.

Ebenso allgemein gilt für alles weitere die Regel, daß man nur solche Farbstoffe miteinander vermischen oder unmittelbar nebeneinander verwenden darf, welche nicht aufeinander einwirken. Sonst kann es leicht eintreten, daß ein Gemälde in ganz unerwünschter Weise »nachdunkelt«, oder daß Übergangsfarben entstehen, die der Künstler gar nicht beabsichtigt hat.

Auch der Zusatz von Zinkweiß oder Barytweiß zum Bleiweiß, der gar nicht ungewöhnlich ist, hat auf das Verhalten des Farbstoffs natürlich seinen Einfluß.

Endlich ist der Umstand, daß mehrere weiße Farben nebeneinander gebraucht werden, nicht ohne Bedeutung. Verschiedene Wirkungen sind bei der Benutzung zu erzielen, und dazu gehören verschiedene Stoffe, die auf den ersten Blick fast gleich erscheinen.

Weiße Decke oder weißes Lederzeug auf einem Schimmel zu malen, ist nur möglich, wenn man verschiedene »weiße Farben« hat, von denen eine besonders geeignet ist, die Farbwirkung eines lebenden Wesens wiederzugeben.

Nach Erklärung dieser allgemeinen Grundsätze können wir zu den übrigen Farben übergehen, und zwar zunächst zu der zweiten Gruppe.

II. Gelbe Farben.

Der natürlich vorkommende gelbe Farbstoff ist der Ocker, auch Goldocker oder Bronzeocker genannt. Dieser hat noch heute seine große Bedeutung.

Dabei kommt in Betracht, daß die Ockerarten als die einfachsten der natürlichen sogenannten Erdfarben anzusehen sind, daß andere Erdfarben damit verwandt sind und ferner, daß der Farbenton der meisten in diese Gruppe hineingehörenden durch Glühen nicht unwesentlich zu verändern ist.

Die Ocker bestehen hauptsächlich aus Aluminiumsilikat; sie sind Ton und verdanken ihre Farbe den Oxyden schwerer Metalle, die gelben Ocker insbesondere dem Eisenoxydhydrat.

Sie kommen bei uns im Harz, in Westfalen usw. vor. Außerdem sind bekannte Vorkommen in Italien (terra di Siena), in Frankreich, in England usw.

Das allgemeine Verfahren, diese von alters her benutzten Rohstoffe für den Gebrauch zuzubereiten, besteht im Schlämmen. Dadurch

werden erstens lösliche Stoffe entfernt sowie gröbere und schwerere Beimengungen abgeschieden. Zweitens wird dadurch die Plastizität, d. i. Deckkraft, erhöht. Im gereinigten Zustande eignet sich Ocker vortrefflich für Malerei, Tapetendruck usw.

Daneben werden viele gelbe Farben künstlich hergestellt, und zwar Bleisalze, z. B. das schon erwähnte Bleiantimoniat. Es entsteht, wenn man 1 Teil Brechweinstein, d. i. Tartrat von Antimon und Kali, $C_4H_4O_6(SbO)K$, mit 2 Teilen Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, und 4 Teilen Kochsalz, NaCl, zusammenreibt und nacher zusammen im Tiegel erhitzt. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt das Antimoniat zurück.

Es entsteht auch, wenn man Antimonoxyd mit Bleiglätte zusammenschmilzt.

Die Zusammensetzung des durch solche Prozesse entstehenden Produktes ist nicht immer genau dieselbe. Doch gibt es ein natürlich vorkommendes Bleiantimoniat, welches ähnlich gefärbt ist und ungefähr die gleiche Konstitution hat; es ist der Bindheimit, $Pb_3(SbO_3)_2(OH)_4$. Dadurch wird die Auffassung des gelben Präparats bestätigt.

Neben dem Antimoniat ist Chromat als gelbe Farbe im Gebrauch, und zwar das durch Fällung von Kaliumbichromat mit Bleiacetat oder Bleinitrat entstehende.

Dabei ist wieder etwas hervorzuheben, was bei Fällungen dieser Art häufig wiederkehrt. Die Farbe des Niederschlags ist durchaus nicht immer gleich; vielmehr ist in den meisten Fällen die Stärke des Farbentons abhängig von der Temperatur und der Stärke der Lösungen.

Wenn also, wie es gewöhnlich der Fall ist, immer der gleiche Farbenton verlangt wird, muß man die Bedingungen, unter denen dieser entsteht, genau kennen und einhalten.

Andererseits kommt man in manchen Fällen über die Schwierigkeit hinweg, die Abstufung von dunkel und hell durch Beimischung von etwas Weiß oder von viel Weiß zu machen. Man verändert die Bedingungen.

Der Künstler kann sich freilich für seine Zwecke das übliche Zusammenmischen der Farben nicht nehmen lassen, und dabei bleibt natürlich immer die Aufgabe, diese Farben so zu wählen, daß sie nicht aufeinander reagieren.

Zu dem Bleichromat ist noch zu bemerken, daß sich ein solcher Niederschlag mit porösen Stoffen gleichmäßig verbindet, während er entsteht.

Das gilt für viele ähnliche Niederschläge und ist praktisch ganz gebräuchlich. Es entsteht z. B. gelbes Papier, wenn man die Papiermasse vor der Formung mit den beiden Lösungen zusammenbringt.

Was aber für Papier gilt, hat Bedeutung für Tapeten usw. Niederschläge herstellen und benutzen, ist also ziemlich vielsagend.

Ganz bestimmt ist der Farbenton des Zinkgelbs, d. i. Zinkchromat. Es entsteht durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalichromatlösung bei Gegenwart von Soda als basisches Chromat.

$$\underset{\text{Zinksulfat}}{4\,ZnSO_4} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kaliumchromat}}{3\,K_2CrO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$
$$+ \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Zinkchromat.}}{(ZnCrO_3)_3 \cdot ZnO}$$

Es ist von heller Farbe, aber völlig lichtbeständig und weniger giftig als chromsaures Blei. Seine Löslichkeit in Ammoniak ermöglicht sogar die Verwendung für Kattundruck; nach Verdunsten des Ammoniaks fixiert sich die Farbe auf Leinwand.

Schwefelkadmium ferner ist ein schön gelber, für Öl- und Aquarellmalerei sehr geschätzter Farbstoff, der nicht, wie die Bleisalze, durch Schwefelwasserstoff gefärbt, vielmehr mittelst Schwefelwasserstoffs aus Kadmiumsalzlösung gefällt wird. Dabei entstehen wieder Nuancen, je nachdem man in neutraler, schwach saurer oder stark saurer Lösung fällt.

III. Rote Farbstoffe.

Rote Ockerfarben sind, im Vergleich mit den gelben, selten. Die roten bis rotbraunen verdanken ihre Farbe ebenfalls dem Eisen, die lebhaft fleischroten dem Mangan.

Es ist aber lange bekannt, daß man die gelben Ocker durch Erhitzen dunkler und rot machen kann, weil das Eisenoxydhydrat Wasser abgibt. Der Vorgang ist der schon bei den Farben des Achats erwähnte. Dieses z. B. in Siena seit langer Zeit bekannte Verfahren ist vorsichtig auszuführen, weil bei scharfem Brennen die Deckkraft verloren geht.

Dagegen ist es nicht zulässig, Farbstoffe, die am Lichte leiden, zuzumischen, weil dies sich beim Gebrauche als ein Übelstand erweist. Es kommen beispielsweise Ockerfarben in den Verkehr, denen Teerfarbstoffe beigemengt sind. Dies ist beim Schlämmen leicht zu bewirken, wenn man die Lösung eines Anilinrotes usw. verwendet; es gibt natürlich mehr »Feuer« und jede beliebige Nuance. Aber beim Gebrauche merkt man bald, daß die Farbe gegen Licht und andere Einflüsse nicht so beständig wie Ockerfarben und überhaupt Mineralfarbe ist.

Gemälde, zu deren Herstellung der Künstler solche Farben benutzt hat, werden bald mißfarbig und verlieren ihren Kunstwert (z. B. H. Makarts Gemälde »Katharina Cornaro« in dem Berliner Museum).

Makart gehörte zu den Künstlern von besonderer koloristischer Begabung. Er verlangte neue Farben, die man ihm willig lieferte, die aber nicht allen Anforderungen genügen, die hier als wesentlich an die Spitze gestellt wurden. Auch bei einfacherer Benutzung, wenn Holz usw. damit angestrichen wird, ist der Erfolg ein sehr unangenehmer.

Man muß daher solche Verfälschungen von Ocker- bzw. Mineralfarben durch Teerfarben nachweisen können. Dies geschieht häufig durch bloßes Glühen, wobei die Teerfarbe verkohlt, während Ocker nicht verändert wird. Auch ist Alkohol oder Wasser anzuwenden, wodurch die organische Substanz meist gelöst und die Lösung gefärbt wird, so daß man sie als solche erkennt. Denn die Mineralfarbe wird nicht gelöst.

Außer diesen Naturprodukten, welche ihre rote Farbe dem Eisengehalt verdanken, werden große Mengen roter Eisenoxydfarben künstlich hergestellt und verwendet.

Dabei ist zu bemerken, daß kein Hydrat des Eisenoxyds beim Glühen ein reines Rot liefert, sondern braunrot wird. Die roten Eisenrarben werden sämtlich durch Glühen von Ferrosulfat und Ferrisulfat hergestellt. Dabei entstehen wieder leicht Nuancen, weil man selten feine Sulfate verwendet, vielmehr die Eisensulfatlösungen, die aus anderen, schon bezeichneten Betrieben hervorgehen, eindampft und nachher glüht.

Ein schon im Altertum geschätzter roter Farbstoff ist cinnabaris, der Zinnober, d. i. Schwefelquecksilber, HgS, welches zunächst natürlich vorkommt. Dieses Vorkommen ist so beschränkt, daß jetzt wohl aller Zinnober künstlich hergestellt wird. Es handelt sich also wesentlich um diesen.

Das in gewöhnlicher Weise durch Vermischen von Schwefel und Quecksilber hergestellte oder gefällte Sulfid ist schwarz; es gibt aber zwei Mittel, die rote Farbe hervortreten zu machen, und diese werden mit großer Kunstfertigkeit zur Anwendung gebracht, so daß man Grund hat, zu unterscheiden, was in China, was in Idria (Krain) usw. gemacht ist. Kurz, Zinnober hat verschiedenen Wert.

Die beiden Arten der Darstellung sind folgende:

1. Die durch Verbindung äquivalenter Mengen von Schwefel und Quecksilber in Rührtrommeln hergestellte braunschwarze Masse wird sublimiert. Anfangs geht Schwefel über; dann folgt Schwefelquecksilber mit roter Farbe, welches durch Pulverisieren und durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure feuriger wird.

2. auf nassem Wege: 300 Teile Quecksilber und 114 Teile Schwefel werden innig verrieben, um dann mit 25 Teilen Kali und

400 Teilen Wasser längere Zeit auf 50° erwärmt zu werden. Nach einigen Stunden geht die Masse in Scharlachrot über.

Zu den roten Farben gehört noch der Goldschwefel, Antimonpentasulfid, Sb_2S_5. Man erhält ihn durch Fällen einer weinsauren, wäßrigen Lösung von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoff:

$$\underset{\text{Antimonchlorid}}{2\,SbCl_5} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{5\,H_2S} = \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb_2S_5} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10\,HCl}$$

oder durch Zersetzung von Natriumsulfoantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$ mit verdünnten Säuren.

$$\underset{\text{Natriumsulfoantimoniat}}{2\,Na_3SbS_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb_2S_5} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3\,H_2S}$$

Es dient namentlich als Zusatz zu dem vulkanisierten Kautschuk und gibt diesem die Farbe.

IV. Braune Farbstoffe

sind meistens natürlichen Ursprungs.

Zunächst gibt es Arten von eisenoxydhaltiger Tonerde, die durch Brennen in Braunrot übergehen. Dies sind namentlich einzelne Arten von terra di Siena, die auch künstlich mit Hilfe von Eisenoxyd nachgeahmt werden, aber ohne vollkommenen Erfolg.

Die hauptsächlich benutzte braune Farbe aber ist Umbra (das italienische Wort bedeutet Schatten). Sie besteht aus einem Doppelsilikat von Eisen und Mangan mit Tonerde. Fundorte sind Cypern, Sizilien und die Türkei.

Auch diese Farbe wird durch Brennen verändert, aber nicht in erwünschter Weise; denn es handelt sich gerade um den braunen Ton des Naturproduktes und dessen »Schatten«.

Außerdem kommen gewisse Arten von Braunkohle und von Asphalt zur Benutzung, also kohlenstoffreiche Naturprodukte, die durch Schlämmen usw. zuzubereiten sind.

V. Grüne Farbstoffe

sind ziemlich schwierig zu beschaffen. In der Natur finden sich mattgrüne Ocker am Monte Baldo bei Verona und auf Cypern reichlich, im sächsischen Erzgebirge wenig. Sie enthalten Eisenoxydulsilikate mit Kali und Magnesia.

Auch natürliches Aluminiumphosphat ist grün, wenn nicht blau, aber als Edelstein benutzt und nur wenig vorhanden: es ist der Türkis.

Daneben ist ein sehr lebhaftes Grün das des Malachits, eines basischen,

dem Bleiweiß entsprechenden Kupferkarbonats $Cu\frac{CO_3 \cdot Cu \cdot OH}{CO_3 \cdot Cu \cdot OH}$, welches man durch Mahlen und Schlämmen zubereiten kann. Machalit ist aber selten.

Künstlich ist ein sehr schönes Grün, das bekannte Schweinfurter Grün, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3\,As_2O_4Cu$, leicht zu machen. Zuerst entsteht durch Mischen von Lösungen des Kupfervitriols und arsenigsauren Natrons in der Wärme ein schmutziggrüner Niederschlag. Dieser wird durch Essigsäure hell und feurig. Die Farbe hat nur den Nachteil, giftig zu sein, und ist daher für die meisten Zwecke nicht verwendbar.

Dasselbe gilt von dem früher allgemein benutzten Grünspan. Er ist Kupferacetat, essigsaures Kupfer, sowohl neutrales: $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, als namentlich basisches: $Cu(C_2H_3O_2)_2 + Cu(OH)_2 + 5\,H_2O$. Beide sind sehr leicht darzustellen und gut als Farbstoffe zu benutzen, aber wegen ihrer Giftigkeit fast ganz ausgeschlossen.

Diese Schwierigkeiten haben oft dazu geführt, grüne Farben unter Benutzung von grünlichen Ockerarten herzustellen, indem man Teerfarben zufügte und dadurch mehr »Feuer« gab. Auf solche Täuschung ist zu achten. In Wirklichkeit bleibt man auf Chrom- und Kobaltverbindungen angewiesen.

Der Name des Elementes Chrom ist von χρῶμα, die Farbe, abgeleitet, weil alle seine Verbindungen gefärbt sind. Dies zeigt sich gleich in seinem Oxydhydrat; es ist dunkelgrün und heißt Chromgrün. Die Darstellung des Oxydhydrats erfolgt wieder in ganz besonderer Weise. Während gewöhnliches, durch Fällen erhaltenes Präparat keinen Wert als Farbstoff hat, entstehen sehr brauchbare Präparate, wenn man durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Kaliumbichromat ein Borat des Chromoxyds herstellt, welches infolge des Entweichens von Sauerstoff und Wasserdampf stark aufgelockert ist und dieses grünschwarz erscheinende Produkt mit Wasser zusammenbringt.

Die dabei eintretende Wärmeentwicklung macht die Masse noch weiter anschwellen. Es entsteht grünes Chromoxydhydrat,

$$Cr_2O(OH)_4$$

von guter Beschaffenheit, und Borsäure.

Die Vorgänge sind beide einfach:

I. $\underset{\text{Kaliumbichromat}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Borsäure}}{16\,B(OH)_3} = \underset{\text{Chromtetraborat}}{Cr_2(B_4O_7)_3} + \underset{\text{Kaliumborat}}{K_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{24\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\,O}$

II. $\underset{\text{Chromtretraborat}}{Cr_2(B_4O_7)_3} + \underset{\text{Wasser}}{20\,H_2O} = \underset{\text{Chromoxydhydrat}}{Cr_2O(OH)_4} + \underset{\text{Borsäure.}}{12\,B(OH)_3}$

Die Borsäure ist wieder zu verwenden.

Noch einfacher ist die Darstellung des wasserfreien Oxyds für die Schmelzfarben auf Porzellan usw. Auch gibt es Borate, die als solche benutzt werden. Doch ist das Oxydhydrat die wichtigste Verbindung.

Von untergeodneter Bedeutung ist das bei Ultramarin näher zu besprechende Ultramaringrün; auch die vielen Mischfarben aus Blau und Gelb, z. B. aus Berlinerblau und Bleichromat haben wenig Wert.

Es bleibt also hier noch näher zu bezeichnen das Kobaltgrün. Wenn man Zinkoxyd mit Kobaltoxyd oder Kobaltoxydul glüht, so entsteht eine intensiv-grüne Färbung durch molekulare Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxyd: ZnO·CoO.

Darauf beruht die Herstellung mehrerer Kobaltgrün-Farbstoffe nach besonders ausgearbeiteten Vorschriften, als deren wesentlichen Bestandteil man Zinkoxyd-Kobaltoxydul — entsprechend einem Sesquioxyd des Kobalts zusammengesetzt — ansieht. Die Farbstoffe sind licht-, luft- und feuerbeständig, überhaupt gut verwendbar.

Dies lenkt die Aufmerksamkeit wieder auf die Kobaltverbindungen. Die nächste Gruppe der Farbstoffe beginnt ebenfalls mit einem Kobaltfarbstoff, und so empfiehlt es sich, die Gewinnung von Kobalt für diese Zwecke kurz anzugeben.

Denn man sieht, daß Kobalt in verschiedenen Formen die Wirkung brauchbarer Farbe hervorruft: nicht nur als Smalte, d. h. als Doppelsilikat, sondern, wie hier hervortritt, als Sesquioxyd mit Zink und dann in der Gruppe

VI. Blaue Farbstoffe

als Aluminat.

Im allgemeinen sind Kobaltverbindungen und Kobaltfarben schon lange bekannt; mit Bestimmtheit wurde die blaufärbende Wirkung der Kobalterze durch Christoph Schürer im Jahre 1540 angegeben. Seitdem waren Kobaltpräparate von ziemlich unsicherer Beschaffenheit im Gebrauch. Es handelt sich also um die Zusammensetzung dieser schon bei dem Glase erwähnten, blaue Färbung durch Bildung von Kobaltsilikat hervorrufenden Präparate.

Die hauptsächlichen Kobalterze sind:

1. Speiskobalt, d. h. Arsenverbindungen von Kobalt, Nickel und Eisen, annähernd der Formel

$$(Co,Ni,Fe)As_2$$

entsprechend. Er kristallisiert tesseral und hat gewöhnlich eine derbe, körnige Struktur.

Er kommt bei uns in Hessen und an anderen Orten reichlich vor, außerdem in Cornwall, bei Allemont und im Kaukasus. Häufig richtet

sich die Verarbeitung zunächst auf Nickel, und sind die kobalthaltigen Hüttenprodukte Abfälle.

2. Glanzkobalt, im einfachsten Falle CoAsS, häufig aber auch Eisen, zuweilen Antimon enthaltend. Er kristallisiert ebenfalls tesseral, sonst auch körnig und derb.

Vorkommen hauptsächlich in Norwegen und Schweden.

Daraus geht hervor, daß man immer umständliche Trennungsmethoden zu befolgen hat, um reine Kobaltverbindungen zu erhalten, und daß sowohl Nickel als Eisen auf die Farbe der Präparate Einfluß haben können.

Deshalb ist früher, da man im wesentlichen diese Erze röstete, um sie dann zu benutzen, die Darstellung rein blauer Kobaltfarben unsicher gewesen, und man hat sich jetzt von der Beschaffenheit der Kobaltoxyde zu überzeugen.

Im übrigen verläuft die Farbstoffbildung mit reinen Kobaltpräparaten sehr einfach.

Zur Herstellung der Tonerdeverbindung fällt man eisenfreien Alaun und Kobaltoxydullösung durch Soda, trocknet den Niederschlag und glüht wie bei »Grün«. Auch bildet sich das Kobaltaluminat, wenn man Natriumaluminat mit Chlorkobalt umsetzt.

Zur Erhöhung des Farbenglanzes wird häufig etwas Phosphorsäure oder Arsensäure mitgeglüht.

Besonderes Interesse unter den blauen Farbstoffen hat das blaue Ultramarin wegen seiner Übereinstimmung mit dem natürlich vorkommenden, tiefblauen Mineral »lapis lazuli«.

Wir werden auf die künstliche Darstellung, die sogenannte Synthese, eines wertvollen Naturproduktes und deren Folgen hingeführt, die schon bei dem Rubin angedeutet wurden.

Als die erste Synthese eines natürlichen Farbstoffes kann man die Arbeiten von Chr. Gmelin 1822 bezeichnen, welche dazu führten, den blauen Farbstoff des Lasursteins künstlich darzustellen. Gmelins Studien gingen davon aus, daß der Ittnerit, ein Aluminiumnatriumsilikat, welches Calciumsulfat enthält, beim Glühen blau wird und dann mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, was vorher nicht der Fall ist. Da nun bekannt war, daß der Farbstoff des Lasursteins Aluminium, Natrium, Silicium, Sauerstoff und Schwefel enthält, schloß er, daß die Gruppierung dieser Elemente derjenigen eines schwefelhaltigen Aluminiumnatriumsilikats entspreche, und dehnte seine Versuche unter Anwendung von Schwefelverbindungen auf andere Doppelsilikate, besonders auf Ton, aus. So kam er zu richtiger Synthese, freilich ohne die Konstitution genau angeben zu können, und nannte den Farbstoff, da er

bis dahin von jenseits des Meeres zu uns gebracht wurde: »Ultramarinum«.

Auch in der Meißener Porzellanfabrik wurde von Köttig schon im Jahre 1828 Ultramarin mit Hilfe von Kaolin hergestellt, wie vorliegende Präparate beweisen.

Da man nun weiß, daß Schwefelalkalien die Silikate gelb bis braun färben, so ist anzunehmen, daß eine andere Schwefelverbindung hier die Blaufärbung veranlaßt, um so mehr, als die Verbindung S_2O_3 dem Ultramarin ähnlich gefärbt ist[1]).

Es wäre wünschenswert, daß dies genauer festgestellt würde; es handelt sich im ganzen nicht nur um Blau, sondern um mehrere Farben, die in diesem Zusammenhange auftreten.

Eigenschaften des Ultramarinblaus. Der natürliche und der künstliche Farbstoff enthalten Silicium, Aluminium, Sauerstoff, Natrium und Schwefel. In beiden finden sich kristallinische Verbindungen; jedoch ist keine derselben bisher so rein dargestellt, daß unbedingt bindende Schlüsse aus den Analysen zu ziehen sind.

Immerhin ist das Analysenmaterial und die Übereinstimmung in gewisser Beziehung so groß, daß man folgendes mit großer Wahrscheinlichkeit ableitet. Dabei ist alles, der Vergleichbarkeit wegen, auf sechs Atome Silicium bezogen; die Molekulargröße steht aber durchaus nicht fest.

Es gibt mehrere blaue Farbstoffe dieser Art. Diese entstehen im Fabrikbetriebe durch Einwirkung von Schwefelverbindungen und von Schwefel selbst auf Ton in mehreren Abschnitten.

Zuerst bildet sich eine weiße, schwefelhaltige Verbindung, die man als weißes Ultramarin bezeichnet, und der man in dem bezeichneten Sinne die Formel $Si_6Al_6O_{24}Na_{10}S_2$ gibt. Sie entsteht am besten bei Arbeit mit Ton und Sulfat allein; sie geht bei den üblichen Verfahren alsbald in einen grünen, aber wenig brauchbaren Farbstoff über. Dieser entsteht, indem Natrium löslich wird, so daß er nacher als wasserlösliche Verbindung ausgewaschen wird. Das Grün ist ungefähr: $Si_6Al_6O_{24}Na_8S_2$.

Dann entsteht Blau durch weiteres Erhitzen mit Schwefel, und zwar kennt man zwei deutlich verschiedene blaue Farbstoffe, die aus diesem Prozesse hervorgehen. Der eine enthält weniger Natrium, weil wieder eine durch Wasser auszuwaschende Natriumverbindung entsteht, und ist ein in großem Umfange hergestelltes Produkt etwa folgender Zusammensetzung: $Si_6Al_6O_{24}Na_7S_2$.

---

[1]) R. Weber. Poggendorfs Annalen **156**, 531, (1875).

Der andere enthält auf die unveränderte Menge Natrium doppelt soviel Schwefel: $Si_6Al_6O_{24}Na_8S_4$. Er wird schon lange nicht mehr fabrikmäßig dargestellt, hat aber theoretisches Interesse, weil seine Zusammensetzung am besten mit derjenigen des natürlichen Ultramarins übereinstimmt, und weil er die Beziehung zu einem in anderer Weise, d. h. unter Zuziehung freier Kieselsäure, hergestellten Fabrikprodukt hervortreten läßt.

Dieses letztere enthält auf die angenommenen sechs Atome Silicium weniger Aluminium, Natrium und Sauerstoff, so daß man es als kieselreich und die erstgenannten als kieselarm bezeichnet.

Das kieselreiche Ultramarin ist ungefähr: $Si_6Al_4O_{20}Na_6S_4$. Endlich steht zu diesem ein ebenfalls fabrikmäßig hergestelltes Rot in der Beziehung der Formel: $Si_6Al_4O_{22}Na_8S_8$. Es entsteht, indem wieder Natrium löslich wird, auch Schwefel austritt und Sauerstoff aufgenommen wird.

Kieselarmes und kieselreiches Ultramarinblau unterscheiden sich praktisch durch ihr Verhalten gegen Säuren. Alle werden, wie auch das Naturprodukt, durch starke Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das kieselreiche widersteht aber schwacher Säurewirkung, z. B. derjenigen des Alauns, während kieselarmes schon dieser langsam nachgibt.

Für die Einwirkung ist die Gegenwart von Wasser erforderlich. In Schwefelsäure der Formel H_2SO_4 und in Eisessig bleibt Ultramarin unverändert; es wird aber entfärbt, sobald Wasser zutritt.

Dies ist ein neuer Beleg für die Abhängigkeit der Einwirkung starker Säuren von der Mitwirkung des Wassers, welche schon bei der Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen Mineralsäuren hervorgehoben wurde. Gegen Alkalien und Atmosphärilien, in der Hitze und im Lichte, sind alle Ultramarine beständig. Auch das Naturprodukt ist gegen Alaun beständig, was mit seiner festeren Struktur zusammenhängt.

Vorkommen. Lapis lazuli (Lasurstein) findet sich hauptsächlich in Persien und der Bucharei. Er hat ein spezifisches Gewicht von 2,75—2,95, wenn er rein ist. Diese reinen Stücke sind Edelsteine.

Aus den unreineren Stücken stellte man früher den Farbstoff her, indem man pulverte, glühte, mit Wasser abschreckte und dann mit sehr verdünnter Essigsäure behandelte, um das beigemengte Calciumkarbonat zu lösen.

Darauf wurde fein zerrieben und mit harzigen Stoffen vermengt, so daß ein Teig entstand. Diesen Teig knetete man unter Wasser, solange dieses blau wurde, und erhielt durch Absitzen zwei bis drei

Prozente des sehr kostbaren Farbstoffs, dessen Preis sich bei besonders schönen Fabrikaten bis zu 2400 Mark für ein Kilogramm steigerte.

Man kann sich demnach vorstellen, daß die Maler des Mittelalters, wenn sie diesen, allerdings sehr geeigneten Farbstoff für einen blauen Himmel verwenden wollten, sehr vorsichtig zu Werke gingen, und daß der Wunsch, die Farbe künstlich zu machen, lange vorlag.

In diesem Sinne wies schon Goethe[1]) im Jahre 1787 auf die Möglichkeit der künstlichen Darstellung hin, als er in Palermo blaue Glasflüsse, die zufällig in Kalköfen entstanden waren, für Mosaiken verwenden sah.

Später setzte die Société d'encouragemet in Paris einen Preis für die Lösung der Aufgabe aus.

Jetzt kostet das Kilogramm etwa 4 statt 2400 Mark.

Man sieht an diesem Beispiel, daß es keine leicht zu lösende Aufgabe ist, einen Farbstoff, dessen Zusammensetzung nicht so einfach ist wie diejenige des ebenfalls zuerst der Natur entnommenen Zinnobers, künstlich darzustellen, und zweitens, welche Umwälzung dadurch eintritt, daß Naturprodukte, die früher aus weiter Ferne zu importieren waren und beschränktes Vorkommen hatten, nunmehr im Inlande so massenhaft hergestellt werden, daß ein großer Überschuß der Produktion zu exportieren bleibt.

Denn die Darstellung des Ultramarins hat sich, namentlich in Deutschland, so entwickelt, daß wir jährlich etwa 4000 Tonnen = 4000000 kg machen.

Zuerst verwendete man einfach Ton, Glaubersalz und Kohle. Die letztere reduziert das Sulfat, und die entstehenden Schwefelverbindungen reagieren mit dem Silikat.

Dann hat sich die Darstellung verfeinert, und jetzt verwendet man:

1. Kaolin, d. h. einen weißen Ton, der höchstens 1 Prozent Eisenoxyd enthält und sich möglichst der Formel $Si_2O_9Al_2H_4$ nähert. Er wird schon für sich allein einmal gebrannt, um mürbe zu werden. Dann hat man $Si_2O_7Al_2$;
2. Glaubersalz (Natriumsulfat) und Soda (Natriumkarbonat) nebeneinander;
3. an Stelle der Kohle einen kohlenstoffreichen, in der Hitze zunächst erweichenden und das Ganze dann fest verbindenden Stoff, z. B. Harz oder Steinkohlenteerpech. Dadurch wird eine stetige Gasentwicklung beim Erhitzen bewirkt. Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd entweichen, indem sie die Masse auflockern.

[1]) Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1893 S. 684.

Außerdem kommen zur Verwendung:

4. Schwefel als Element; und
5. Kieselsäure in feiner Form als Infusorienerde, im Falle, daß »säurefestes« Präparat erzielt werden soll.

Dies bedingt zugleich einen anderen Verlauf des Prozesses. Außerdem sind die Mengenverhältnisse von der Beschaffenheit des Tons etwas abhängig. Zum Beispiel hat man, wenn ohne Kieselsäure gearbeitet wird, also für kieselarmes Ultramarin, folgende Mengenverhältnisse:

100 Kaolin
41 Natriumsulfat
41 Natriumkarbonat
17 Pech oder Harz
13 Schwefel.

Diese Gemenge werden zuerst unter Ausschluß der Luft geglüht und verwandeln sich in »grünes« Ultramarin. Dazu stampft man den »Satz« in Schamottetiegel fest ein, bedeckt diese und glüht bei Rotglut bis angehender Weißglut im Ofen während etwa 42 Stunden.

Nachher hat man eine gesinterte Masse von grüner, als solche wenig brauchbarer Farbe, die, nachdem sie ohne Luftzutritt im Ofen erkaltet ist, zerschlagen und durch Waschen mit Wasser von den löslichen Stoffen befreit wird. Die Abkühlung dauert mehrere Tage; das Auswaschen erfolgt leicht.

Die Überführung dieses grünen in blaues Ultramarin geschieht, indem man Schwefel zusetzt und unter Luftzutritt glüht, so daß ein Teil des Schwefels verbrennt und durch die Einwirkung der Säuren des Schwefels ein Teil des in dem grünen Ultramarin enthaltenen Natriums löslich wird.

Man glüht also in Muffeln, die den Zutritt von Luft gestatten, und unterstützt zuweilen noch die Wirkung der letzteren durch Flügelwellen.

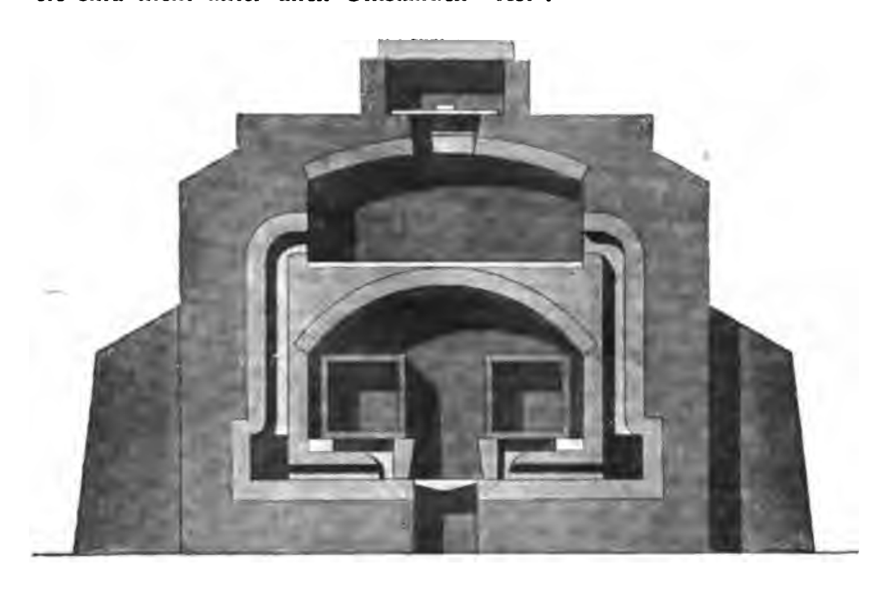
Den Ofen selbst und die Muffeln sieht man in Figur 98.

Dabei arbeitet man unter Probenahme auf ein gewisses Ziel hin, nämlich darauf, daß ein hochblauer Ton erzielt wird und in der Masse noch 9—10 Prozente Schwefel vorhanden sind.

Es wird also häufig der Schwefelzusatz erneuert und unbestimmte Zeit gearbeitet. Im ganzen braucht man auf 500 kg Ultramarin etwa 25 kg Schwefel. Das so erhaltene Rohblau wird fein zermahlen und von allen löslichen Bestandteilen befreit.

Es folgt ein Schlämmprozeß, aus welchem verschiedene Feinheitsgrade hervorgehen, und bei dem kalkfreies Wasser nötig ist. Die in

dieser Weise gewonnenen Farbstoffe gehören zu den schönsten, aber sie sind nicht unter allen Umständen »fest«.



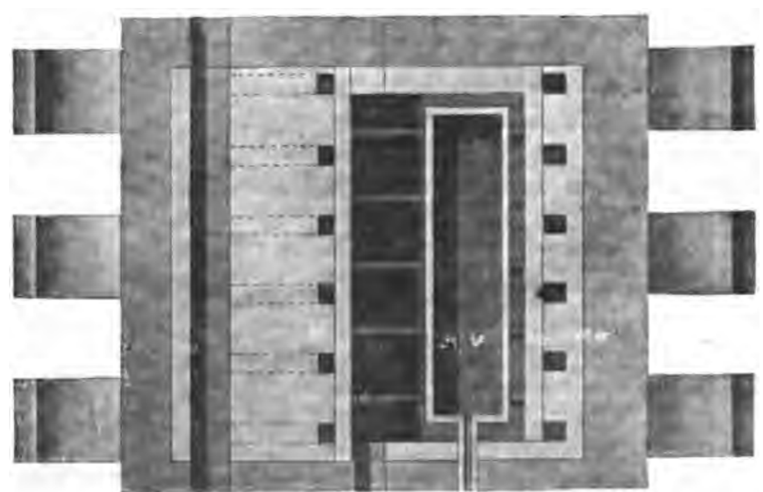


Fig. 98. Brennofen für Ultramarin.

Bei Zusatz von Kieselsäure — etwa 18 Prozente vom Gewichte des Kaolins — verläuft der Prozeß einfacher. Man arbeitet in Tiegeln und erhält durch Glühen alsbald blaues Ultramarin, so daß die weitere Behandlung mit Schwefel fortfällt. Das Produkt ist aber weniger

reinblau, vielmehr etwas rötlich, auch meistens gröber, weil die Masse mehr zusammensintert.

Merkwürdig ist die erst viel später, im Jahre 1873, gemachte Beobachtung, daß man auch violettes und rötliches Ultramarin machen kann. Doch haben beide als Farbstoffe keine große Bedeutung erhalten. Sie entstehen aus dem blauen sukzessive durch die Einwirkung von Säuredämpfen und Luft bei 150—180°.

Das Violett ist nur als eine Mischung von Blau und Rot anzusehen. Das Rot aber ist ein neues Produkt der oben angegebenen Zusammensetzung, welches immerhin seine Benutzung hat.

Trockene Salzsäure und Luft wirken hierbei wie Schwefeldioxyd und Luft bei der Überführung von Grün in Blau; nur ist die Temperatur weniger hoch als bei dem Blaubrennen, und entsteht als lösliche Natriumverbindung Chlornatrium, welches nach dem Erhitzen auszuwaschen ist.

Anwendung findet hauptsächlich das blaue Ultramarin. Dieses ist die allgemein benutzte blaue Farbe in der Malerei mit Ölfarben, wie in Stereochromie. Es dient auch zum Färben des Papiers und der Tapeten, zum Drucken auf Leinwand usw.

Ferner dient Ultramarin als Komplementärfarbe, um den gelblichen Ton vieler Gebrauchsgegenstände aufzuheben. Darauf beruht das »Bläuen der Wäsche«; deshalb versetzt man Zucker, Stärke, Paraffin, Papier kurz Stoffe, die weiß erscheinen sollen, mit etwas Ultramarin, um den gelblichen Ton aufzuheben, den sie zufällig haben.

Da jedoch der Schwefelgehalt des Ultramarins zu unerwünschten Reaktionen Veranlassung geben kann, bleiben andere blaue Farbstoffe daneben wichtig; so außer dem bereits besprochenen Kobaltblau das Berlinerblau.

Dies ist eine Ferrocyanverbindung uud führt zurück auf die schon früher bei Soda erwähnte Bildung von Cyan. Das technisch wichtigste Salz in dieser Gruppe ist das Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$ mit folgenden Eigenschaften.

Das sogenannte Blutlaugensalz kristallisiert mit drei Molekülen Wasser: $K_4Fe(CN)_6 + 3\ H_2O$, und zwar in Quadratoktaëdern, auch häufig in Zwillingskristallen mit gelber Farbe. Es löst sich bei mittlerer Temperatur in vier Teilen Wassers und beim Sieden in etwa zwei Teilen.

Beim Trocknen verliert es bald über 100° sein Kristallwasser, und, wenn man weiter erhitzt bis zum Glühen, so bildet sich Cyankalium, indem Eisen abgeschieden, auch Cyan zum Teil zersetzt wird, freilich nicht vollständig nach der Gleichung:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4\,KCN + Fe + C_2 + N_2$$

Ferrocyankalium — Cyankalium — Eisen — Kohlenstoff — Stickstoff.

Mit Alkohol läßt sich dann Cyankalium ausziehen; übergießt man aber mit Wasser, so reagiert das Eisen und bildet sich wieder Ferrocyankalium. Nach vorher erfolgtem Glühen ist also die Bildung des Eisensalzes immer erst beim Auslaugen anzunehmen. Diese Bildung kann nur in unvollkommener Weise erfolgen.

Darstellung. Demgemäß kann man Ferrocyankalium herstellen, indem man Pottasche schmilzt und in die glühende Masse stickstoffhaltige, organische Stoffe einträgt, so daß sich Cyankalium bildet.

In die gelöste, Cyankalium enthaltende Masse wird ferner Eisen oder eine leicht reagierende Eisenverbindung eingetragen. Im einfachsten Falle tritt dann folgendes ein:

$$6\,KCN + Fe + 2\,H_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2\,KHO + H_2$$

Cyankalium — Eisen — Wasser — Ferrocyankalium — Kaliumhydroxyd — Wasserstoff.

Das Ergebnis ist aber ein sehr unbefriedigendes, so daß man vorzieht, für den Bedarf an Cyanverbindungen die Nebenprodukte anderer Industrien heranzuziehen. In der Tat bilden sich meistens Cyanverbindungen, wenn alkalische Massen mit Kohle an der Luft geglüht werden. Als Beispiele mögen folgende gelten:

1. Bildung von Cyanverbindungen bei der Herstellung kaustischen Natrons;
2. Vorkommen von Cyanverbindungen unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle;
3. Bildung von Cyanverbindungen im Eisenhochofen, Übergehen derselben in die Schlacken, als Cyantitan;
4. Bildung von Cyanwasserstoff, wenn die Rückstände von Melasse, nachdem sie vergoren ist, überhitzt werden. Dazu dienen besondere Überhitzer, die auf etwa 700° erhitzt werden und die gas- und dampfförmigen Produkte aus der Schlempe aufnehmen. Der Gasstrom, welcher dann auch Ammoniak enthält, wird in kaustisches Kali geleitet und bildet große Mengen von Cyankalium, während Ammoniak weiter geht.

Auch der zweite Betrieb steht im Zusammenhange mit Ammoniak. Es ist die Bildung von Cyanverbindungen bei der trockenen Destillation der Steinkohle.

Von den das rohe Leuchtgas verunreinigenden Bestandteilen werden die Cyanverbindungen besonders durch die Reinigungsmasse, die als Hauptbestandteil Eisenoxyd enthält, gebunden, so daß diese Masse den von Diesbach und Dippel[1]) in Berlin erfundenen Farbstoff fertig gebildet enthält, freilich nicht in brauchbarer Form.

[1]) Vgl. A. Kekulé, Bd. I S. 309; L. Medicus Einleitung i. d. chem. Analyse S. 598.

Für die Darstellung muß man die Ferrocyanverbindungen der Gasreinigungsmasse erst wieder zerlegen; dies geschieht durch Erhitzen mit Kalkmilch in geschlossenen Kästen, so daß zunächst lösliches Ferrocyancalcium unter Abscheidung von Eisenoxyd entsteht.

Die Lösung bildet, mit Chlorkalium bei Siedehitze behandelt, ein schwer lösliches Doppelsalz: $K_2CaFe(CN)_6$; daraus erhält man beim Erhitzen mit Pottasche gemäß der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumcalciumferrocyanid}}{K_2CaFe(CN)_6} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{K_4Fe(CN)_6} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

Ferrocyankalium, welches mit drei Molekülen Wasser gut kristallisiert und leicht zu reinigen ist.

Das Ferrocyankalium bildet dann mit Eisensalzen Berlinerblau; dafür gibt es besonders ausgebildete Fällungsverfahren. In der Regel wendet man Eisenoxydulsalz an und erhält zunächst einen weißen Niederschlag, welcher durch Salpetersäure oder Chlor zu oxydieren ist.

Das Berlinerblau ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. In Oxalsäure lößt es sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Durch Alkalien wird es zerlegt.

Daneben entstehen aber auch wasserlösliche, blaue Verbindungen.

Man bezieht gewöhnlich auf die Formel: $Fe_7C_{18}N_{18}$. Sie bezeichnet das hypothetische, wasserfreie Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs.

In Wirklichkeit enthalten die meisten Fällungen Wasser, welches durch Trocknen nicht entfernt werden kann, sondern zur Konstitution gehört.[1]) Die letztere ist aber je nach der Darstellung verschieden und nicht genügend klar.

Das zunächst tiefe Blau wird in alle Abstufungen von Hellblau durch Zumischung weißer Farbstoffe verwandelt, und zwar ohne Schädigung.

Danach bleibt nur noch zu bemerken, daß

VII. Schwarz

durch Kohlenstoff in seinen verschiedenen Formen geliefert wird, sowohl durch natürlich vorkommenden Graphit als durch die Rußarten, welche bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffreicher Verbindungen mit den Verbrennungsprodukten abgehen und aus diesen als feinverteilte, für jede Färbung sehr geeignete Masse, in passend hergerichteten Rußkammern zurückgehalten werden.

Es folgen nun die Verbindungen eines schon mehrfach erwähnten Elements, nämlich des Kohlenstoffs.

[1]) Vgl. Annalen der Chemie, 337 S. 1 ff,

Kohlenstoffverbindungen.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs, die sogenannten organischen Verbindungen, machen nicht nur eine besondere Abteilung aus, sondern eine Abteilung, die gegenwärtig bei allen Betrachtungen rein chemischer Natur mehr Raum einnimmt, als das übrige zusammen.

Dies bedarf zunächst einer kurzen Erklärung. Man findet wesentlich zwei Gründe; erstens, daß die Atome des Kohlenstoffs vierwertig sind, und zweitens, daß diese Atome die Fähigkeit besitzen, sich in sehr verschiedener Art miteinander und mit anderen Atomen zu verbinden.

Also sehen wir, was beides zu bedeuten hat. Dabei ergeben sich einige allgemeinübliche Ausdrücke, die immer wieder zu benutzen sind.

Die Atome der Elemente haben die Kraft, andere Atome zu fesseln und damit ein aus zwei oder mehreren Atomen bestehendes »Molekül« zu bilden. Das Molekül (molecula, von moles, die Masse, abgeleitet) ist eine existenzfähige kleinste Masse, während einzelne Atome gewöhnlich nicht bestehen.

Die bezeichnete Kraft ist am kleinsten bei den Atomen des Wasserstoffs und einer Anzahl ähnlicher Elemente, während sie bei den Atomen anderer Elemente zweimal, dreimal, viermal, fünfmal so groß ist, also ein Multiplum ausmacht. Deshalb bezeichnet man den Wasserstoff und die ähnlichen Elemente als einwertig, andere als zweiwertig usw.

Aus dem Umstande, daß das Atom des Wasserstoffs nur ein einzelnes einwertiges Atom binden kann, folgt zunächst, daß es nur eine Art von Wasserstoffmolekülen gibt: H — H[1]). Der Sauerstoff ist zweiwertig; daraus ergibt sich ebenso sicher, daß es verschiedene Moleküle Sauerstoff geben kann, z. B.:

```
                    O
                   / \
O = O   und       O — O.
Sauerstoff         Ozon.
```

Dies sind die beiden Formen des Elements, die wir kennen; beide kommen in der Luft vor: Sauerstoff und Ozon.

---

[1]) —, =, usw. sind Bindezeichen.



Außer diesen könnte es natürlich noch andere geben, $\begin{array}{ccc} O & - & O \\ | & & | \\ O & - & O \end{array}$ usw.

Aber die Atome des Sauerstoffs scheinen nicht die Fähigkeit zu besitzen, einen Ring von mehr als drei Atomen zu bilden, und für drei Atome gibt es nur eine Form, ebenso wie für zwei.

Der früher erwähnte Unterschied von weißem und rotem Phosphor erklärt sich ebenso. Jedoch ist es eine noch nicht bestimmte Zahl von Atomen, welche das eine und das andere Molekül ausmacht.

Für die Atome des Kohlenstoffs ist es nun bezeichnend, daß sie erstens vierwertig sind, und daß sie zweitens die Fähigkeit haben, sich zu mehreren in verschiedener Weise zu verbinden. Dies geht schon daraus hervor, daß es drei Arten des Elements Kohlenstoff gibt: gewöhnlichen Kohlenstoff, Graphit und Diamant.

Wir wissen nicht, wie die Moleküle dieser drei Arten zusammengefügt sind; aber man kann sich viele Möglichkeiten denken — einfache und verwickeltere Gruppen, je nachdem mehr oder weniger Atome zu einem Molekül gehören. Wahrscheinlich gehören viele Atome zum Molekül und es hat z. B. dasjenige des Diamants einen kunstvollen, die Durchsichtigkeit und Brechung bedingenden Bau.

Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich in verschiedener Art und in großer Zahl zu verbinden, führt nun zu großer, ja zu unendlicher Mannigfaltigkeit der Verbindungen mit Wasserstoff, mit Sauerstoff usw.

Der einfachste Kohlenwasserstoff ist Methan:

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H. \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

Sind zwei Atome Kohlenstoff miteinander verbunden, im übrigen aber so viel Wasserstoff vorhanden, wie möglich, so hat man $H_3C - CH_3$, bei drei Atomen in analoger Weise:

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H_3C & - & C & - & CH_3, \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

jedesmal C_nH_{2n+2}. Da aber viel mehr Kohlenstoffatome nach dieser Regel sich verbinden können, so gibt es eine lange Reihe von Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n+2}.

Wir kennen über 30 Kohlenwasserstoffe, die nach dieser allgemeinen Formel genau gleich konstituiert sind, jeder vom anderen unterschieden

durch CH_2. Man nennt eine solche Reihe eine »homologe Reihe«. Ferner nennt man diese Kohlenwasserstoffe »gesättigte«, weil sie so viel Wasserstoff enthalten, wie möglich ist.

Daneben gibt es eine Reihe von »ungesättigten« oder wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, in denen die Kohlenstoffatome nicht nur einmal, sondern mehrmals gebunden sind, z. B. $H_2C = CH_2$, d. i. C_nH_{2n} und $HC \equiv CH$, d. i. C_nH_n.

So gibt es im ganzen schon eine erhebliche Zahl von Kohlenwasserstoffen, die sich nach gewissen Regeln ordnen lassen und homologe Reihen bilden. Daneben stehen unregelmäßige. Besonders groß aber wird das Gebiet durch das Hinzutreten von isomeren Verbindungen, d. h. ungleichen, in ihrem Verhalten aber von gleicher Atomzahl.

Zum Beispiel gibt es Verschiedenheit in der Art des Zusammenhangs der Atome schon bei den Kohlenwasserstoffen der Formel C_4H_{10}, also C_nH_{2n+2}, nämlich;

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H_3C & — & C & — & C & — & CH_3 \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H_3C & — & C & — & CH_3. \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

Der Unterschied besteht darin, daß in der ersten Verbindung C_4H_{10} kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen Kohlenstoffatomen, in der zweiten Verbindung dagegen ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden zu denken ist.

Dies hat seinen Einfluß bei allen Veränderungen der beiden prozentisch gleich zusammengesetzten und in den Eigenschaften nicht gleichen, nur ähnlichen Kohlenwasserstoffe.

Solche Isomerie, d. h. Verschiedenheit von Verbindungen, die eine gleiche Anzahl derselben Atome enthalten, kommt bei den meisten höheren Kohlenwasserstoffen vor und trägt sehr zur Vermehrung der ganzen Gruppe bei, weil es um so mehr Isomeriefälle gibt, je größer die Anzahl der Kohlenstoffatome ist.

Aus diesen wenigen Andeutungen dürfte hervorgehen, daß schon die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff schwer zu zählen und noch schwerer zu beurteilen sind, wenn die Unterschiede fein werden.

Viel verwickelter aber wird die Sache, wenn es sich um Verbindungen des Kohlenstoffs mit zwei anderen Elementen handelt, z. B. mit Sauerstoff und Wasserstoff, oder mit Stickstoff und Wasserstoff, weil Sauerstoff zweiwertig und Stickstoff dreiwertig ist. Dann gehen die möglichen Kombinationen ins Unendliche, und die wirklich vor-

kommenden, (d. h. bis jetzt bekannten) dementsprechenden Verbindungen bleiben nicht sehr dahinter zurück.

Da es außerdem noch viele Verbindungen gibt, die alle vier genannten Elemente enthalten, da ferner Schwefel und Phosphor noch als Bestandteile organischer Verbindungen nicht unwesentlich sind, so kann es im allgemeinen nicht mehr erstaunlich sein, daß die Abteilung der Kohlenstoffverbindungen so groß und mannigfaltig ist.

Die Gründe dafür sind bezeichnet: die Atome des Elements Kohlenstoff haben erstens eine verhältnismäßig hohe Wertigkeit (4:1 im Vergleich mit Wasserstoff) und zweitens die Fähigkeit, sich untereinander und mit anderen Atomen in der verschiedensten Art zu verbinden.

Aus der großen Zahl der organischen Verbindungen treten nun wieder einzelne Gruppen hervor, die besondere Bedeutung haben.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen beginnen wir die eingehendere Besprechung, indem wir die einfachsten Kohlenwasserstoffe ins Auge fassen.

Dies führt uns auf das Gebiet von

Erdgas, Erdöl und Erdwachs.

Das flüssige Produkt ist unter diesen dreien nicht nur das in größtem Maßstabe vorkommende, sondern auch das am meisten benutzte und verarbeitete. Obwohl diese Verarbeitung zu mehreren Produkten, deren technische Bedeutung näher zu kennzeichnen ist, führt, richtet sie sich doch in erster Linie auf Leuchtöle.

Diese ziemlich dünnflüssigen Öle, die aus rohem Erdöl für Lampenbeleuchtung hergestellt werden, sind Kohlenwasserstoffe, welche den allgemeinen Formeln C_nH_{2n+2}, und C_nH_{2n} entsprechen.

Über die Konstitution bleibt Näheres anzugeben.

Bezüglich des Kohlenstoffgehalts ist gleich zu bemerken, daß n mindestens gleich 7 ist, also schon Kohlenwasserstoffe C_7H_{16} in dieser Gruppe vorkommen. Hauptsächlich ist aber mit Dekanen und Dodekanen zu rechnen, d. h. mit Kohlenwasserstoffen, welche 10 bis 12 Atome Kohlenstoff enthalten.

Sie haben, wenn wir nach allgemeinem Plane die wesentlichen Eigenschaften betrachten, eine allen anderen voranzustellende Eigenschaft.

Das Verhalten, welches die außerordentlich große und wertvolle Benutzung dieser Kohlenwasserstoffe bedingt, ist folgendes.

Sie steigen in kapillaren Röhren auf und werden deshalb an Dochten, die aus kapillaren Röhren bestehen, mit der größten Leichtigkeit ent-

zündet, während sie sonst viel schwerer brennen. In einfacher Schale werden sie so schwer entzündet, daß der brennende Span darin erlischt. Sie sind also im allgemeinen Verkehr ungefährlich, im Vergleich mit Äther, mit Schwefelkohlenstoff und auch mit den niederen Kohlenwasserstoffen derselben Reihe.

Daraus leitet sich ab, worauf es in der Technik ankommt: die Brauchbarkeit, und zwar in diesem Falle allgemeinste Brauchbarkeit. Sie hängt mit einem gewissen Verhalten der Stoffe zusammen, welches, wie gleich hier hervortritt, in der chemischen Formel nicht immer seinen Ausdruck findet.

Der Docht oder ein Bündel kapillarer Glasröhren wirken, dadurch daß sie die Dampfbildung begünstigen. Denn diese Kohlenwasserstoffe bilden einen Meniskus, ziehen sich über die Rohrwände hin und verdunsten infolgedessen am Dochte stärker als in einem Glase, einer Schale usw. Der entstandene Dampf ist es also, welcher brennt.

Außerdem sind vorläufig noch folgende Eigenschaften voranzustellen, während anderes bei der Art der Trennung und Reinigung zur Sprache kommt.

Die Kohlenwasserstoffe, um welche es sich handelt, haben natürlich etwas verschiedene spezifische Gewichte. Sie sind aber alle leichter als Wasser. Im Wasser sind sie kaum löslich und chemisch in hohem Maße passiv; daher der Name »Paraffine« (von parum affinis).

Diese für Leuchtzwecke passenden Kohlenwasserstoffe findet man nicht einzeln und rein, sondern nur im Gemenge mit anderen. Es handelt sich also um die Rohstoffe, die zu ihrer Darstellung geeignet sind, d. h. um das

Vorkommen der Erdöle, welche sie enthalten. Diese sind in der Natur offenbar sehr verbreitet, aber nicht überall zugänglich. Es ist z. B. wahrscheinlich, daß unter Berlin eine Steinsalzschicht und unter dieser Erdöl ruht. Man wird sich aber wohl hüten, Berlin zu unterminieren, um beides hervorzuholen. Denn es gibt für beides geeignetere Orte. Was das Erdöl betrifft, so gibt es besonders zwei, vorläufig unerschöpfliche Vorkommen, von denen zunächst das kaukasische zu nennen ist.

Dieses Vorkommen hat seinen Mittelpunkt bei der in russischem Besitz befindlichen Stadt Baku.

Baku liegt am Südabhange des Kaukasus auf einer in das Kaspische Meer vorspringenden Halbinsel.

Das Vorkommen brennbarer Stoffe in dieser Gegend hat schon in uralter Zeit den Dienst der Feueranbeter begründet und war im römischen Altertum als Oleum petrae (Öl des Felsens) und Lucerna

ardens (brennend heiße Leuchte) bekannt. Durch die erste Bezeichnung, aus der »Petroleum« entstand, ist die Art des Vorkommens, durch die zweite die Eigenschaft, welche den Wert bedingt, bezeichnet.

Die brennbaren Öle treten teils regelmäßig und langsam, quellenartig hervor, teils plözlich und heftig, infolge des im Innern der Erde wieder und wieder sich herstellenden Gasdrucks.

Also neben Erdöl hat man Erdgas, welches ebenfalls brennbar ist und starken Druck während sehr langer Zeit ausgeübt hat. Der Gasdruck rührt hauptsächlich von dem Kohlenwasserstoff, CH_4, dem Methan her, welches ziemlich rein an vielen Stellen aus dem Innern hervorbricht. Früher ist dies namentlich auf dem Lande geschehen, und



Fig. 99. Tempelruine von Baku.

dadurch ist »Feuer vom Himmel« gekommen. Die Gase haben sich durch Zufall, nämlich durch den Blitz, entzündet und den Menschen die Wohltat und die Macht des Feuers zur Erkenntnis gebracht, so daß sich darauf der Dienst der Feueranbeter begründet hat.

Diese haben, wie dort an den Ruinen des Tempels noch zu erkennen ist, Leitungen, d. h. gemauerte Kanäle, angelegt und das Feuer als etwas Heiliges unterhalten.

Die Tempelruine ist der kleine, viereckige Bau inmitten der neuen Fabrikanlage auf Figur 99.

Die Ausströmungen von Methan, überhaupt von brennbaren Gasen, sind auf dem Lande jetzt bedeutend seltener und schwächer, aber noch an einzelnen Stellen vorhanden. Besonders deutlich ist das Austreten des

Gases im Kaspischen Meere bei Baku. Dort erscheint es äußerlich, wie Entweichen von Kohlensäure in unseren Mineralquellen, als perlende Bläschen im Wasser, ist aber durch brennende Körper sofort zu entzünden und erlischt wieder vor dem Winde.

Man fährt also, wie ich es getan habe, abends auf das Kaspische Meer, sucht diese Stellen auf und verschafft sich ein eigentümliches Feuerwerk, indem man ein Bündel mit brennendem Werg aus geeigneter Entfernung hinschleudert. Bald hat man viele tanzende Irrlichter, bald ein einzelnes Fackeln und nicht lange nachher wieder Verlöschen; im ganzen ein Beweis, daß brennbare Gase fortdauernd — seit Jahrtausenden — entweichen.

Im Innern der Erde herrscht dieser Gasdruck offenbar weithin und allgemein vor. Er kommt durch zufällige Veränderungen an Stellen, wo man es gar nicht erwartete, zur Geltung, wie neuerdings bei Hamburg und bei Dirschau, namentlich aber infolge von Bohrungen auf »Oleum petrae«. Dann wird dieses je nach den Umständen mehr oder weniger emporgeschleudert.

So ist bei den ersten Bohrungen in der Gegend von Baku ein gewaltiges Hervorbrechen beobachtet worden, wobei das Öl 15 Meter hoch geschleudert wurde, in einer Menge, die stündlich 55000 Kilogramm betrug. Man baut also einen Schacht über dem Bohrloch und macht eine Vertiefung, um die Hauptmenge des Öls aufzufangen. Für einige Zeit hält der Gasdruck vor, und damit beginnt die regelmäßige Gewinnung des Rohöls, die bis zur Erschöpfung der betreffenden Quelle dauert (vgl. Figur 100). Dort habe ich selbst eine Probe des rohen Erdöls gesammelt.

Die in frühester Zeit mit solchen mangelhaften Einrichtungen betriebene Gewinnung und Verarbeitung des Erdöls ist seit 1876 sehr entwickelt worden; namentlich haben die Gebrüder Nobel den Anstoß zu rationeller Verarbeitung gegeben, so daß 1883 schon etwa $^1/_2$ Million Zentner verarbeitet wurden und dazu etwa 400 Bohrlöcher im Betriebe waren. Die Rohöle werden durch eiserne Rohre in die Fabriken zur weiteren Verarbeitung geleitet.

Dazu kommt, daß das Kaspische Meer (Baku) mit dem Schwarzen Meere (Batum) nun durch eine Eisenbahn verbunden und das russische Eisenbahnnetz überhaupt genügend entwickelt worden ist, um die Produkte in den allgemeinen Verkehr zu bringen. Endlich hat man begonnen, die Rohöle von Baku durch Rohrleitungen nach Batum zu führen und dort zu raffinieren, so daß sie als fertige Produkte verschifft werden.

Kurz: das Vorkommen, welches viele Jahrhunderte hindurch nur

lokales Interesse hatte, ist jetzt von großer Bedeutung und wird durch die Karte (Fig. 101) näher bezeichnet.

Etwa 110 Millionen Doppelzenter werden jährlich nun dort gefördert, und über 2000 Bohrlöcher sind im Betrieb. Von diesen sind natürlich viele nur langsam auszubeuten. Das Öl wird nicht immer durch Gasdruck hoch emporgetrieben, sondern sammelt sich im Bohr-



Fig. 100. Austreten von Erdöl bei Baku.

loch und wird von dort geschöpft. Dazu dienen sogenannte Löffel, d. h. lange starke Rohre, die unten eine selbsttätige Verschlußvorrichtung haben und in das Bohrloch leer niedergeführt werden, um mit Öl gefüllt wieder emporgeschafft zu werden (vgl. Fig. 102).

Es ist also viel mechanische Arbeit erforderlich.

Im Jahre 1899 wurden von den Berliner Elektrizitätswerken große Drehstromdynamomaschinen, welche den Bohrarbeiten usw. dienen, aufgestellt. Diese werden von Dampfmaschinen getrieben, und die

Heizung der Dampfmaschinen erfolgt, wie diejenige aller Dampfschiffe, Eisenbahnen usw. in der dortigen Gegend, nicht mit Kohlen, sondern mit dem Rückstand von der Verarbeitung des Erdöls, mit dem sogenannten Masut.

Diese Heizung ist nicht nur so gut wie kostenlos in dem Zusammenhange dort, sondern, wo sie überhaupt möglich ist, anzustreben. Denn die dicken Rückstandsöle haben, da sie Kohlenstoff und Wasserstoff in hochmolekularer Verbindung enthalten, bedeutende Verbrennungstempera-

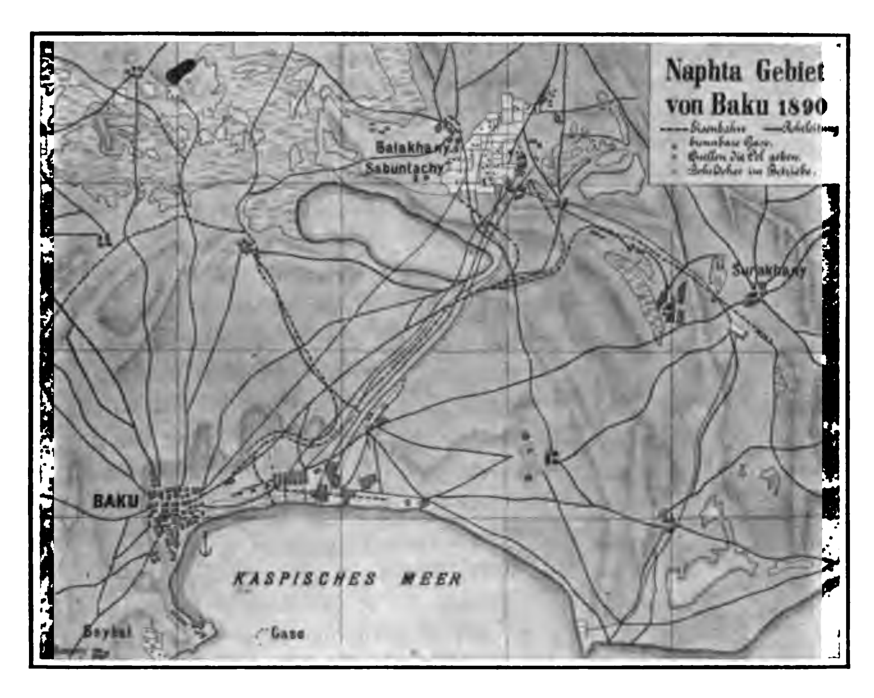


Fig. 101. Karte der Umgegend von Baku.

turen. Sie geben ferner, wenn sie auf passenden Rosten verbrannt werden, keinen Rückstand und keinen Rauch. Kriegsschiffe, die mit solcher Heizung fahren, verraten sich nicht wie andere durch ihre Rauchentwicklung. Die Feuerungsanlage wird einfacher, weil keine Asche zu entziehen ist usw.

Aus diesen Angaben geht nun zwar hervor, daß der Betrieb in Baku sehr viel besser geworden ist; aber diese Verbesserungen haben nicht Schritt halten können mit der nach neuen Grundsätzen in der neuen Welt eingeführten Art der Benutzung des gleichen oder wenigstens sehr ähnlichen Rohstoffs, die 1859 begann.

Das zweite großartige Vorkommen, das bekannteste, ist in Amerika, und zwar auf einem viel größeren Flächenraum verbreitet. Die Ablagerung findet sich dort in Schichten, welche dem Alleghanygebirge parallel liegen und sich durch mehrere Staaten der Union erstrecken, vom Ontariosee bis Ohio und Virginia. Die hauptsächlichen Ölquellen sind in Pensylvanien, und zwar gibt es solche mit beständigem Ölausfluß und solche, die durch Bohrlöcher zugänglich gemacht und ausgepumpt werden. Nirgends ist das Austreten so gewaltsam und mächtig wie in Baku.

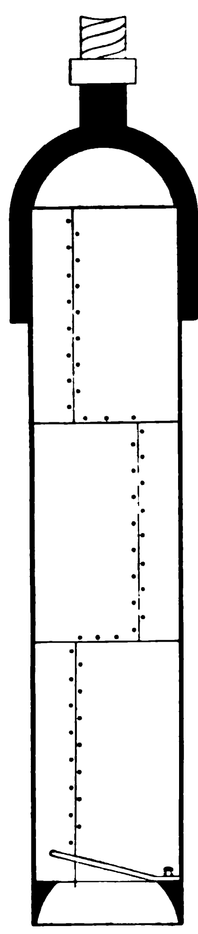


Fig. 102. Löffel zum Fördern von Erdöl.

Diese Verhältnisse haben in Amerika dazu geführt, die Verarbeitung des Rohöls nicht in den nächstgelegenen Städten anzulegen, sondern lange Rohrleitungen — sogenannte pipe lines — zu machen, durch welche das Rohöl bis in weit entlegene Hafenstädte geführt und dort verarbeitet wird.

Dadurch ergeben sich nun viel günstigere Bedingungen für den Absatz der aus dem Rohöl hergestellten Produkte, also des Leuchtöls usw. Diese treten von den Hafenstädten Amerikas aus in den großen Verkehr der Welt, wie es von Baku aus erst spät begonnen und bis heute nur ungenügend durchgeführt wurde, während immer noch große Mengen des russischen Öls über das Kaspische Meer nach Astrachan und von dort die Wolga hinauf gehen, wie es für den Verkehr innerhalb Rußlands paßt.

Allerdings muß in den neueren Gebieten sehr tief gebohrt werden, bis man auf Öl kommt. Dann wird das Gestein auf weite Strecken hin durch Sprengung mit Dynamit zertrümmert.

Auch in Amerika kommen Gase, insbesondere Methan vor.

Es wird sogar von diesem »Naturgase« regelmäßiger Gebrauch für Heizung und Beleuchtung gemacht, was deshalb gegeben erscheint, weil das Hervorbrechen im allgemeinen weniger heftig, aber anhaltender ist als bei Baku. Die Beschaffenheit des Erdöls ist zwar eine ähnliche, aber die Unterschiede sind von großem Einfluß auf die Benutzung.

Außerdem haben als kleinere Vorkommen noch folgende eine gewisse Bedeutung:

1. Bei Montechino am Fuße der Apenninen, nicht weit von Piacenza in Oberitalien, tritt ein ganz klares Öl zutage. Dort kannten die Römer schon »Erdfeuer«, ähnlich denen von Baku;

2. Rumänien und Galizien liefern regelmäßig große Mengen von Erdöl. In Rumänien sind die Verhältnisse des Vorkommens durch Mitwirkung deutscher Geologen besonders klargestellt worden; auch deutsches Kapital ist dort stark beteiligt.

Etwa 75 Millionen Mark sind von deutschen Unternehmern in Anlagen, welche die schönen Namen »Steaua Romana« (Stern von Rumänien), »Rejatul Roman« (Rumänisches Königreich) usw. haben, festgelegt. Im ganzen war die Produktion im Jahre 1907 auf 887 000 Tonnen im Werte von 30 Millionen Mark gebracht.

Dazu gehören unzählige Schächte, die bis zur Tiefe von 475 m getrieben wurden.

3. In Deutschland selbst findet man Erdöl an mehreren Stellen. Lange bekannt ist das Vorkommen bei Tegernsee in Bayern sowie bei Pechelbronn im Elsaß; neuerdings hat besonders dasjenige in der Provinz Hannover Aufsehen erregt. Jetzt ist es die Gegend von Wietze-Steinförde — nicht weit von Celle —, die bedeutende Mengen ziemlich schweren, unreinen Öls jährlich liefert. Tiefbohrungen, die bei uns noch selten sind, können vielleicht noch größere Mengen zugänglich machen.

Überall ist das Öl von Gasen brennbarer Natur begleitet.

In den letzten Jahren wurden in Preußen etwa 90 000 Tonnen im Werte von beinahe 6 Millionen Mark gefördert.

Außerdem gibt es Vorkommen in Indien usw.

Was die Entstehung dieser in allen Teilen der Welt verbreiteten Ablagerungen betrifft, so hat zuerst in Rußland D. I. Mendelejeff die Ansicht ausgesprochen, daß Karbide, namentlich Eisenkarbid, durch Umsetzung mit Wasserdampf unter hohem Druck im Innern der Erde einerseits die Kohlenwasserstoffe, die wir finden, andererseits die bekannten Erzlager gebildet haben. Die Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenkarbid}}{Fe_3C_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydoxydul}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Methan}}{2\,CH_4}$$

führt ja allerdings zu Magneteisenstein und Methan. Auch kann man bei der verschiedenen Zusammensetzung der Karbide leicht weitere Gleichungen aufstellen, welche zu den anderen Kohlenwasserstoffen führen.

Aber die Erzlager, welche demnach den Erdölvorkommen entsprechen würden, sind schwer nachzuweisen. Denn Vorkommen des

Erdöls werden von Jahr zu Jahr neu entdeckt[1]. Sie sind schließlich so allgemein, daß man vorzieht, die überall verbreitete Fauna und Flora zu ihrer Erklärung heranzuziehen. Demgemäß ist die Anschauung, welche mehr Anhänger gefunden hat, kurz zu bezeichnen.

Vorweltliche Tiere und Pflanzen sind es, welche den Rohstoff für das Erdöl geliefert haben; da, wo besonders starke Ansammlungen tierischer Fette und pflanzlicher Wachsarten stattgefunden haben, finden sich die Erdöllager. Sie sind mit anderen Worten durch trockene Destillation von Fett, von Wachs der überall verbreiteten Algen (Diatomeen) nach der jetzt allgemein angenommenen Theorie, entstanden.

Bestätigung findet diese Theorie darin, daß tierische Fette bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe dieser Art ergeben, und daß pflanzliche Stoffe wie Braunkohlen ganz ähnliche Produkte liefern, wie bald zu zeigen sein wird.

Nach dieser Besprechung des Vorkommens können wir übergehen zu der Darstellung brauchbarer Produkte aus den bezeichneten Rohstoffen, mit anderen Worten auf die Verarbeitung der Erdöle. Was diese betrifft, so ist sie einigermaßen abhängig von der Zusammensetzung, und diese ist bei jedem Vorkommen anders aufzufassen.

Die Erdöle enthalten ja die erwähnten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und die anderen C_nH_{2n} nicht nur als Homologe von sehr verschiedenem Kohlenstoffgehalt, sondern auch als Isomere, so daß die Herstellung chemischer Individuen daraus schwierig ist und bei der Verarbeitung nicht ins Auge gefaßt wird.

Nimmt man das bekannteste, nämlich das pennsylvanische Erdöl als Beispiel, so ergibt sich folgendes betreffs seiner Zusammensetzung. Das Naturprodukt ist eine dunkelgrüne Flüssigkeit, im durchfallenden Lichte rotbraun erscheinend, welche etwa zwanzig verschiedene Kohlenwasserstoffe enthält; darunter sind die niederen Paraffine so stark vertreten, daß bei gewöhnlicher Temperatur entzündliche Gase entweichen.

Schon aus diesem Grunde ist Oleum petrae für den Gebrauch in Lampen nicht geeignet. Für diesen Zweck muß die bezeichnete Fraktion daraus entnommen werden.

Im ganzen hat man vier Fraktionen zu unterscheiden:

In die Gruppe I (CH_4 bis C_4H_{10} [Gase]) gehören Methan, Aethan, Propan, Butan, und zwar normales Butan, bei + 1° siedend.

Gruppe II heißt »Naphta« (30—150° Siedepunkt). Darin befinden sich die Pentane, d. h. Isopentan (Siedepunkt 30°) und normales Pentan (Siedepunkt 38°) bis zu den Nonanen, die bei etwa 150° übergehen.

---

[1]) Vgl. die Karte in Muspratts Technische Chemie. Bd. VI S. 2114.



Gruppe III ($C_{10}H_{22}$ bis $C_{16}H_{34}$) umfaßt die auf Leuchtöl zu verarbeitenden Stoffe. In dieser Fraktion kommen, wie erwähnt, noch Kohlenwasserstoffe mit sieben Atomen Kohlenstoff vor; aber doch nur, weil die erste Trennung durch Destillation sehr unvollständig ist. Den Hauptbestand der Leuchtölgruppe bilden Dekane bis Heptadekane, d. h. zwischen 150 und 300° siedende Kohlenwasserstoffe. Es bleibt dann

Gruppe IV, die man gewöhnlich mit dem Namen »Rückstände« anführt.

Dabei ist das Leuchtöl als Hauptprodukt ins Auge gefaßt. Es bleibt aber zu bemerken, daß die höher siedenden Fraktionen sehr wertvolle Schmieröle und butterartige Produkte, Vaseline u. dgl., enthalten. Erst wenn diese überdestilliert sind, bleibt eine teer- und pechartige Masse zurück.

Während nun in der ersten Gruppe, bei den Gasen und Dämpfen, die Formeln CH_4 usw. das wesentliche bezeichnen, bleibt in allen weiteren Gruppen zu unterscheiden zwischen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Die Kohlenwasserstoffe der letzteren Formel sind, sofern sie im Erdöl vorkommen, Wasserstoffadditionsprodukte des Benzols: Hexahydrobenzol, C_6H_{12}; Hexahydrotoluol, C_7H_{14} usw.

Außer diesen Hauptbestandteilen des Erdöls gibt es Nebenbestandteile, von denen folgende hervorzuheben sind:

1. aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol usw.) und Spuren von organischen Säuren;

2. Schwefelverbindungen. Diese sind in den Erdölen nicht selten und insofern nicht unwesentlich, als dadurch der unangenehme Geruch bedingt wird, der bei der Verbrennung auftritt.

Je tiefer die Bohrungen gehen, um so mehr kommen diese Nebenstoffe, welche die Reinigung erschweren, in Betracht. Man erkennt sie leicht beim Schütteln mit Bleioxyd und Natron. In manchen Erdölen findet man

3. Cholesterine, welche Reaktion mit Trichloressigsäure zeigen.

Im ganzen hat man also ein buntes und schwer zu trennendes Gemenge, das sowohl praktisch brauchbare als wissenschaftlich interessante Verbindungen in großer Zahl aufweist.

Dem pennsylvanischen Öl am ähnlichsten ist dasjenige von Tegernsee, namentlich insofern es auch bei gewöhnlicher Temperatur brennbare Gase entwickelt. Dagegen bestehen die anderen deutschen Vorkommen, und besonders das kaukasische, vorwiegend aus flüssigen und höher siedenden Kohlenwasserstoffen, gegen welche die Gruppe der Gase zurücktritt, wenn auch immer mit ihr zu rechnen ist.

Im Zusammenhang mit diesen Verschiedenheiten ist natürlich der

Wert solcher Erdöle verschieden. Sofern wir die Verarbeitung auf Leuchtöl ins Auge fassen, scheint der Wert um so größer zu sein, je stärker die Gruppe III vertreten ist.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich aber, und dies ist immer festzuhalten, daß das Leuchtöl nur eine Fraktion des Erdöls ist. Man brennt nicht Petroleum, sondern eine Fraktion desselben. Die anderen Fraktionen haben auch ihre Verwendung, wie noch weiter anzugeben ist; deshalb hängt der Wert eines natürlich vorkommenden Erdöls von mehreren daraus zu gewinnenden Produkten ab.

Eine Analyse, die technischen Wert haben soll, muß also auf die Feststellung des Mengenverhältnisses dieser Fraktionen hinauslaufen.

Zur ersten Beurteilung eines aufgefundenen Erdöls gehört die Angabe, wieviel Naphtha, wieviel Leuchtöl und wieviel Rückstände es liefert.

Ganz entsprechend verläuft die Verarbeitung etwa wie folgt.

Man erwärmt zunächst zum Zwecke der Entfernung der gelösten Gase, des Methans usw. Dann bildet man durch Destillation drei Fraktionen, nämlich (abgesehen von Gasen): Naphtha, Leuchtöl und schwere Öle.

Diese Rohöldestillation ist vielfach auf kontinuierlichen Betrieb eingerichtet. Man hat dann eine großartige Kesselanlage, d. h. eine Batterie von vielen Kesseln, welche auf Treppen angeordnet sind, so daß ein Strom von Rohöl ununterbrochen von oben zugeleitet und durch die ganze Batterie geführt werden kann.

Besteht diese aus achtzehn Kesseln — was in Baku nichts Ungewöhnliches ist —, so sind die ersten vier sogenannte Vorwärmekessel, aus welchen nur Naphtha abdestilliert. Aus den vierzehn folgenden erhält man Leuchtöle, und von dem letzten fließen die 300° warmen Rückstände ab.

Die einzelnen Kessel haben einen Höhenunterschied von $1^1/_2$ m, und alle sind durch Rückstände, welche man mittelst Düsen auf die Roste spritzt, geheizt.

Für die Leuchtölfraktion, d. h. die zwischen 150—300° siedenden Öle, und für ihre außerordentlich große Benutzung ist es nun wesentlich, daß sie verschiedene Beschaffenheit haben, je nachdem sie aus russischem oder amerikanischem, aus rumänischem oder irgendwelchem anderen Rohöl destilliert wurden. Zum Beispiel enthält amerikanisches Öl, welches zwischen 150 und 300° siedet, etwa 80% Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, anfangend mit C_7H_{16}, sogenannte Paraffine, während russisches Öl, zwischen denselben Grenzen siedend, etwa 80% Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, z. B. C_7H_{14}, sogenannte Naphthene enthält, somit reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff ist.

Dies gibt sich an dem spezifischen Gewicht zu erkennen, so daß z. B. gleich siedende Öle aus Pennsylvanien und aus Baku 0,81 und 0,83 wiegen. Namentlich aber verrät es sich beim Brennen in Lampen dadurch, daß die kohlenstoffreicheren Öle leichter Kohlenstoff abscheiden, d. h. die unangenehme Nebenerscheinung des Rußens zeigen.

Da nun unsere Lampen von Hause aus für amerikanisches Öl eingerichtet sind, fangen sie an zu rußen, wenn man russisches Öl darin benutzt. Natürlich kann man sie auf das letztere einrichten. Aber es liegt in der Natur der Sache, daß nicht jede Lampe für jede Art von Leuchtölen paßt. Daraus entspringen Unterschiede, welche für den allgemeinen Verkehr von großer Bedeutung und gleich näher zu erörtern sind.

Diese Unterschiede verschwinden nicht bei der Raffination der bezeichneten großen Fraktionen aus Erdöl. Denn auch dieser sehr gut entwickelte Betrieb führt nicht zu vollkommen gleichen Produkten. Die Raffination hat im wesentlichen den Zweck, die für den Gebrauch hinderlichen Nebenprodukte zu entfernen, und begnügt sich im übrigen mit der Einhaltug gewisser — immer noch ziemlich weiter — Siedepunktsgrenzen.

Die Raffination beginnt mit dem Zusatze von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Dies hat den Zweck und Erfolg, die leicht zersetzlichen Beimengungen zu entfernen. Die Schwefelsäure wird dann fortgewaschen. Außer Schwefelsäure ist auch flüssiges Schwefeldioxyd für diesen Zweck empfohlen worden[1]).

Dann folgt Durchblasen von Luft unter starkem Druck, so daß eine Oxydationswirkung zustande kommt, und endlich neue Destillation, welche die noch zurückgebliebenen Reste von »Naphtha« entfernt. Denn die Naphtha ist leicht entzündlich und macht das Leuchtöl gefährlich, d. h. zu leicht entzündlich.

Außerdem ist bei manchen Ölen Entschweflung nötig. Besonders Ohiorohöl enthält bis zu 0,5 % Schwefel und hat infolge dieses Gehalts an Schwefelverbindungen einen unerträglichen Geruch.

Das Mittel, die Schwefelverbindungen zu entfernen, ist Erhitzen mit Metalloxyden, namentlich Kupferoxyd und Eisenoxyd, wodurch Schwefelkupfer usw. gebildet wird.

Entweder werden die Öle in stehenden, mit Rührwerk versehenen Kesseln mit den Oxyden gekocht, oder es werden die Dämpfe des siedenden Rohöls durch Zylinder, in welchen rotierende Drahtbürsten

---

[1]) Vgl. Edeleanu, Das rumänische Erdöl. (Bukarest 1908.)

das feinpulverige Oxyd fortwährend aufwirbeln, geleitet. Der Schwefelgehalt wird dadurch auf 0,08 % herabgedrückt. Die Öle werden zur Prüfung mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge geschüttelt und dürfen diese nicht mehr braun färben. Die Oxyde werden nach einigem Gebrauche durch Rösten in Etagenöfen regeneriert.

Außerdem finden Klärmittel in diesem Zusammenhange ausgedehnte Verwendung. Dies sind im allgemeinen poröse Stoffe, wie Tonerde, welche geeignet sind, suspendierte Verunreinigungen fortzunehmen. So ist z. B. »Floridin« eine in Florida vorkommende Erde, die zuerst in Amerika, dann auch bei uns sich eingeführt hat und viele schwach gefärbte oder trübe Öle zu klären vermag.

Je sorgfältiger alle diese Reinigungsarbeiten geleitet werden, um so besser und geruchloser ist das Produkt. Daraus geht hervor, daß auch die amerikanischen Öle nicht alle gleich sind.

Da man nun nicht für jedes Öl eine besondere Lampe einführen kann, so werden sie alle für dieselben, die allgemein gebräuchlichen Lampen passend gemacht durch Vermischung. Gehen wir also von der Verarbeitung über auf die

Verwendung, so ist als Zwischenstadium der große Betrieb der Vermischung zu nennen. Man mischt amerikanische mit russischen, überhaupt leichtere mit schwereren, um den richtigen, für alle Lampen passenden Mittelzustand zu erzielen.

Dadurch ist natürlich großen Gesellschaften, wie der »Standard Oil Company«, welche die verschiedensten Arten von Ölen in beliebigen Mengen zur Verfügung haben, entscheidendes Übergewicht gegeben über kleinere Unternehmungen, die an eine bestimmte Produktion gebunden sind. Darin liegt also die erste Erklärung dafür, daß die genannte Company allen anderen gegenüber befehlerisch auftreten kann und dies tut, indem sie die bekannten Vorteile erzielt.

Nun kann bei dieser Vermischung auch zu weit gegangen und übermäßig leicht entzündliches Öl hergestellt werden. Deshalb ist die Einführung des sogenannten »Tests« nötig geworden, wie sich aus folgendem ergibt. Die in den Verkehr gebrachten Leuchtöle können aus mehreren, ganz natürlichen Gründen leichter entzündlich sein, als für die allgemeine Sicherheit zulässig ist.

Früher trat dieser Übelstand meistens dadurch ein, daß die Raffination nicht richtig geleitet wurde, also sogenannte Naphtha bei dem Leuchtöl verblieb, jetzt häufiger dadurch, daß bei der Vermischung zu viel leicht siedende Kohlenwasserstoffe in das Produkt gelangen.

Immer führt dies dazu, daß sich die Flamme, die nur am Dochte

brennen soll, auf den ganzen Inhalt der Lampe überträgt. Dann pflegt die Lampe zu platzen, brennendes Öl fließt aus usw.

Im öffentlichen Interesse hat man sich also schon lange entschlossen, dies unmöglich zu machen.

Um zu verhüten, daß derartige Öle in den Verkehr gebracht werden, ist eine vorherige Untersuchung erforderlich, und diese hat sich, in Anbetracht der Verschiedenheit von Siedepunkt und spezifischem Gewicht bei den Leuchtölen verschiedenen Ursprungs, auf den Grad der Entzündlichkeit gerichtet. Es sind besondere Apparate im Gebrauch, welche diesen Grad festzustellen geeignet sind.

Bei uns gilt die Vorschrift, daß »Petroleum, welches bei 760 mm Barometerstand unter 21° C. entflammbare Dämpfe entweichen läßt, nicht benutzt bzw. für Beleuchtungszwecke verkauft werden darf«.

Der Apparat besteht aus einem bis zur Marke mit Petroleum zu füllenden Gefäß, welches durch ein Wasserbad langsam erwärmt wird. Auf dem Deckel des Gefäßes brennt ein kleines Flämmchen, welches von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Grad zu den Dämpfen des Öles hingeführt wird. Tritt Entzündung der Dämpfe ein, so erlischt das Flämmchen durch die Verbrennungsgase.

Bei dem Versuche gibt man dem Wasserbad die Temperatur von 50°, und es ist ein empfindliches Thermometer im Öl angebracht. Auch bei diesem sogenannten »Test« zeigen sich die Leuchtöle aus verschiedenen Erdölen nicht gleich. Man findet als normal für

amerikanisches Leuchtöl : 24,5°
kaukasisches » : 28,5°.

In beiden Fällen sichert diese Untersuchung gegen übermäßigen Gehalt an Naphtha und Fehler der Vermischung.

Zugleich aber sieht man, daß in der Festsetzung des sogenannten Tests ein Mittel liegt, diese oder jene Produktion zu begünstigen. Wir in Deutschland haben 21° angenommen, können aber diese Zahl jederzeit erhöhen, wenn es z. B. wünschenswert erscheint, die russischen Öle gegenüber den amerikanischen zu begünstigen.

Andere Staaten haben schon jetzt höhere Zahlen, und im ganzen spielt dieser sogenannte Test keine unbedeutende Rolle in Anbetracht der großen Werte, die in diesem Verkehr alljährlich umgehen.

Im übrigen ist die bessere Ausscheidung von Naphtha dadurch begünstigt worden, daß sowohl die niedrig siedenden Produkte aus Erdöl, wie auch die hochsiedenden und die Rückstandsprodukte ihre eigenen, an Umfang zunehmenden Verwendungen gefunden haben. Es handelt sich also jetzt ebenso um Verarbeitung roher Naphtha und roher Produkte höheren Siedepunkts wie um die Reinigung des rohen Leuchtöls.

Die sogenannte Naphtha wird zunächst in derselben Weise gereinigt wie die Leuchtöle, d. h. mit Schwefelsäure behandelt, welche empyreumatische Beimengungen zerstört. Darauf folgt gewöhnlich eine Behandlung mit Natronlauge, wodurch etwa vorhandene Säuren und phenolartige Verbindungen gebunden werden.

Endlich destilliert man und bildet mehrere Fraktionen, weil Produkte von verschiedener und im ganzen großer Bedeutung daraus erhalten werden.

Diese sind bekannt als:

Petroleumäther oder Gasolin,
Benzin,
Ligroin,
Putzöl.

Das erste, sehr niedrig siedende und Gase enthaltende, deshalb vorsichtig zu behandelnde Produkt dient besonders zur Beleuchtung mittelst besonders eingerichteter Lampen und gibt das Beispiel für »Dampfbeleuchtung«. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit des Vorganges von dem Apparat, von den sogenannten Lampen.

Gasolin siedet so leicht, daß geringe Erwärmung genügt, um einen Dampfstrom zu entwickeln, der mit leuchtender Flamme brennt.

Man hat nicht bloß die bei rohem Erdöl und bei Naphtha auffallende Erscheinung, daß sich die Flüssigkeit entzündet, wenn man mit der Flamme in die Nähe kommt; das Gasolin, welches durch zweimalige Destillation als das flüchtigste Öl aus dem Rohöl ausgesondert wurde, liefert mit Leichtigkeit einen Dampfstrom, der als solcher fortbrennt, und zwar ohne Mitwirkung kapillarer Röhren, ohne Dochte.

Der Vorgang ist sehr einfach, aber auch sehr feuergefährlich; daher eigentlich nur im Freien zu benutzen, nicht in Wohnungen usw.

Die Lampe besteht aus einem mit Gasolin gefüllten Behälter, der mit einem Rohr verbunden ist. Das Rohr führt zunächst nach unten, ist dann aufwärts gebogen und durch einen Hahn verschlossen, wie die Figur 103 erkennen läßt.

Öffnet man den Hahn, so tritt etwas Gasolin auf eine vor dem Ende des Rohres angebrachte Pfanne. Man entzündet es und läßt langsam Gasolin nachströmen. Die Pfanne wird dann bald so warm, daß alles Nachströmende sofort verdampft und eine ziemlich große Dampfflamme unterhält.

Im wesentlichen ist ja die Beleuchtung mit »Leuchtöl«, d. h. mit Kohlenwasserstoffen aus Erdöl, die zwischen 150 und 300° sieden, auch eine Dampfbeleuchtung; aber die brennbaren Dämpfe entwickeln sich nur langsam mit Hilfe der kapillaren Röhren des Dochtes aus einer Flüssigkeit, die als solche schwer entzündlich ist.

Darin besteht der Unterschied von »gefährlich« und »ungefährlich«. Dieser Unterschied bedingt die allgemeine Benutzung einer bestimmten Fraktion des Erdöls, und den Unterschied festzustellen, ist der Sinn der Prüfung, welche beschrieben wurde.

Unter den Benutzungen der Produkte aus Naphtha ist ferner diejenige als Lösungsmittel hervorzuheben. Diese Kohlenwasserstoffe nehmen Harze, Öle und Fette auf, so daß sie zur Extraktion, wie Schwefelkohlenstoff dienen können und die sogenannte chemische Reinigung bedingen.



Fig. 103. Gasolinlampe.

Um den Sinn dieses ausgedehnten Betriebes zu verstehen, muß man sich klar werden, worauf eigentlich die Schwierigkeit, Schmutzteile von den Textilstoffen usw. zu entfernen, beruht. Sie beruht darauf, daß die Schmutzteile durch Vermittlung von Fett, Harz usw. haften. Diese Vermittler, also Fett, Harz usw. werden gewöhnlich durch Seife zerlegt, so daß dann der Schmutz abgeht.

Sie werden nun auch durch Benzin gelöst. Dann tritt derselbe Erfolg ein, nämlich das Ablösen und Entfernen der Schmutzteile. Die Sache hat aber den Vorzug, daß man dabei kein Wasser gebraucht, und daß durch Benzin, dessen Reste sehr leicht wieder verdunsten, keine Formveränderung der zu reinigenden Stoffe herbeigeführt wird.

Man kann dazu alle diese leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe benutzen. Doch ist allgemein in Aufnahme gekommen: **Benzin** (C_nH_{2n+2} bzw. C_nH_{2n}) vom Siedepunkt 70—120°, wohl zu unterscheiden von Benzol. Es wird aus der »Naphtha« in Menge von etwa 70% gewonnen, nachdem man sie mit Schwefelsäure gereinigt hat, als das zwischen 70 und 120° siedende Produkt, vom spezifischen Gewicht 0,69—0,70.

Es ist leicht in genügender Menge zu erhalten und dient nun zur Reinigung von Stoffen aller Art — auch für Handschuhe, Pergament usw. Dabei sind häufig Brände eingetreten, deren Ursache rätselhaft blieb, bis man erkannt hat, daß sie durch elektrische Zündung entstehen.

Das Benzin ist ein außerordentlich schlechter Leiter für Elektrizität. Wenn daher wollene Stoffe darin heftig bewegt werden, entstehen elektrische Spannungen, die keine Ableitung finden und unter Umständen so stark werden, daß sich Funken bilden, die das leicht Feuer fangende Benzin entzünden.

Die dann eintretende Wirkung ist eine sehr üble. Die Flammen schlagen den Arbeitern ins Gesicht; auch entstehen leicht Explosionen. weil Gemenge von Benzindampf und Luft in den Räumen vorhanden sind.

Nachdem dies richtig erkannt ist, liegen die Mittel der Abhilfe nahe. Man muß das Benzin bei dieser Benutzung leitend machen und findet leicht einen Zusatz, der für die Art der Verwendung, d. h. für Reinigungszwecke paßt. Jede Seife entspricht dieser Anforderung.

Namentlich ölsaure Magnesia hat sich für den Zweck passend gezeigt, und zwar genügen Bruchteile von Prozenten, um die Leitfähigkeit zu geben.

Die Benutzung von Benzin für Reinigungszwecke, die sich nicht nur auf Kleiderstoffe, sondern auf Leder (Handschuhe), Papier (Dokumente) usw. erstreckt, hat einen großen Umfang gewonnen. Es gibt Anstalten, die jährlich 100 000 Liter Benzin und mehr verbrauchen.

Dabei sind natürlich Gefahren in erheblichem Maße vorhanden und durch Vorsichtsmaßregeln zu umgehen.

Ebenso bemerkenswert ist der Verbrauch des Benzins für Automobile und Motoren verschiedener Art. Dabei findet der ebenerwähnte Umstand, daß Benzindämpfe mit Luft ein explosives Gemenge bilden, weitgehende Benutzung.

Also, was in dem ersten Zusammenhange eine Gefahr bedeutete, die durch besondere Maßnahmen zu umgehen war, wird in anderem, und zwar nicht weniger großem Zusammenhange nutzbringend verwendet.

Dazu dienen sehr verschiedene Apparate und Einrichtungen. Das Wesentliche aber ist folgendes.

Wenn die Explosion in einem Zylinder, der einerseits ganz, andererseits durch einen beweglichen Kolben verschlossen ist, stattfindet, erhält der Kolben eine lebhafte Bewegung (vgl. Fig. 104). Er geht wieder zurück, wenn die bei der Explosion entstandenen, 600 bis 800 ° heißen Gase durch ein Ventil entweichen können und der verbleibende Inhalt des Zylinders sich abkühlt. Dabei preßt er das neu eintretende Gemisch zusammen. Das Hin- und Hergehen des Kolbens liefert die bewegende Kraft, welche in allen derartigen Motoren benutzt wird.

Es handelt sich nur darum, die Zuführung des explosiven Gemenges und dessen Zündung recht häufig zu wiederholen; dann ist die Benutzung lohnend.

Die Zuführung geschieht durch sehr fein ausgearbeitete Einrichtungen, welche das von einer Brause verspritzte Benzin mit Luft zusammen aufnehmen und hinter den Kolben in den Zylinder führen, in jeder Sekunde zwei oder mehrere Male nach Bedarf. Ebenso oft erfolgt die Zündung, gewöhnlich durch einen elektrischen, in den Zylinder überspringenden Funken.

Allerdings hat man dabei mit Fehlzündungen zu rechnen; sie

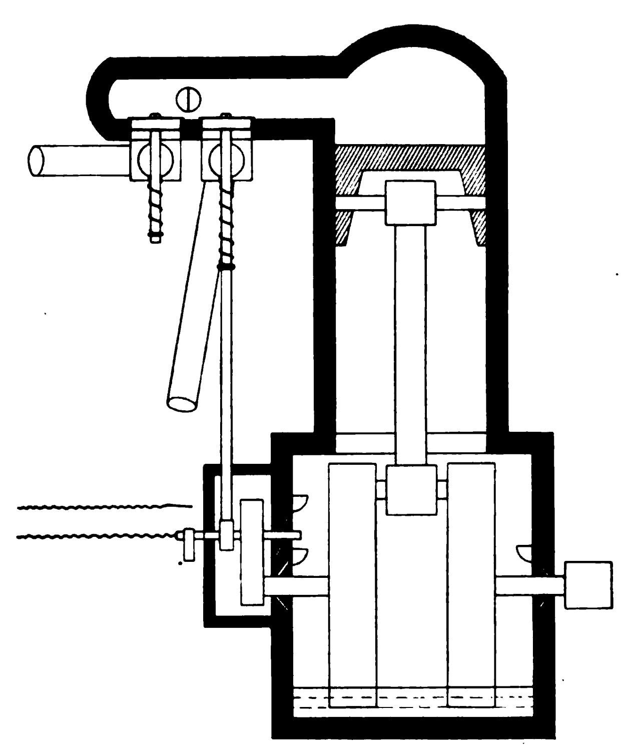


Fig. 104. Explosionskammer des Automobils.

führen zu etwas größerer Ansammlung des zu benutzenden Gemenges und zu dem auffallenden, bei der nächsten, richtigen Zündung erfolgenden Knall. Im ganzen gilt diese Art der Zündung und der ganze Betrieb als ungefährlich.

Aber die umfangreiche und von den verschiedensten Personen ausgeführte Benutzung einer leicht verdampfenden Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosive Gemenge bilden, hat natürlich zu Anfang manche üble Folge gehabt. Man hat nun gelernt, sich dagegen zu schützen; besonders verdient es Beachtung, daß bei Lagerung von Benzin,

beim Abfüllen usw. Sicherheit geschaffen wird, wenn man Kohlensäure an Stelle von Luft bringt, wie Figur 105 erkennen läßt.

Links steht der Kohlensäurebehälter (1); er liefert das Gas in den oberen, gewöhnlich mit Luft gefüllten Raum des Benzinbehälters (4), so daß zunächst die Luft verdrängt und dann der nötige Druck zum Überführen des Benzins gegeben wird.

Dieser große Behälter ist unterirdisch aufgestellt. Von ihm wird das Benzin entweder zu Zapfhähnen (7 und 8) oder zu kleineren Behältern, deren oberer Raum ebenfalls mit Kohlensäure gefüllt ist (11), nach oben befördert und zum Gebrauche entnommen.

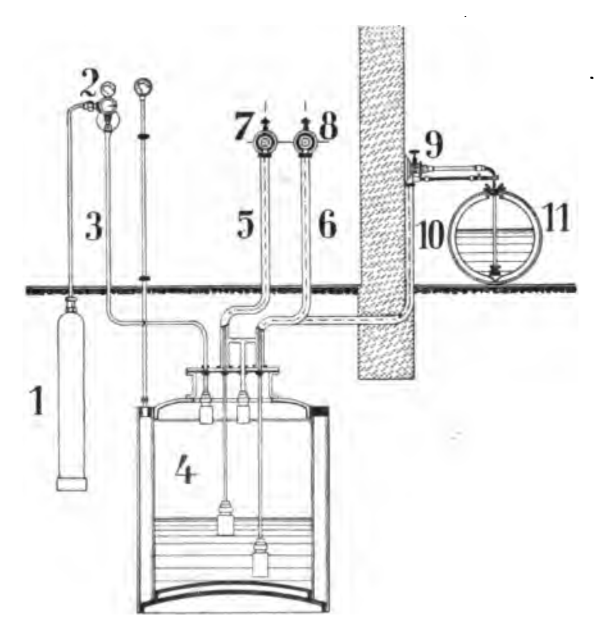


Fig. 105. Gefahrlose Lagerung von Benzin.

Die Behälter werden also gar nicht bewegt. Etwaiges Zerbrechen derselben, Überfließen beim Umfüllen usw. fällt fort. Dabei sind die Gas- und Dampfgemenge, die entstehen, nicht entzündlich, geschweige denn explosiv, solange Kohlensäure an die Stelle von Luft getreten ist. Dies muß natürlich kontrolliert werden.

In Berlin hat sich diese Einrichtung schon bei einem großen, in der Stadt selbst ausgebrochenen Brande bewährt. Das Lager der Omnibusgesellschaft ist auf 130 000 Liter Benzin eingerichtet und hat seine Feuerprobe beim Brande des Viktoriaspeichers im Jahre 1907 bestanden. Es ist dicht dabei und hat sich nicht gerührt.

Natürlich liegen alle solche großen Lager unterirdisch, damit etwa ausfließendes Benzin nicht das Feuer in die Umgegend tragen kann. So erstickt der Brand in der Kohlensäure, wenn er überhaupt beginnt.

Das dritte Produkt aus Naphtha, das Ligroin, welches zwischen 120 und 135° siedet, dient zum Brennen in Ligroinlampen und zum Karburieren von Gasen, d. h. Leuchtendmachen an und für sich nicht leuchtender Gase.

Es ist bereits erwähnt worden, daß in Amerika viel Naturgas benutzt wird. Dieses besteht wesentlich aus Methan, einem mit blasser Flamme brennenden Kohlenwasserstoff. Er wird leuchtend gemacht, wenn man von dem Gasstrom etwas Ligroin, d. h. kohlenstoffreichere Produkte desselben Ursprungs, aufnehmen läßt.

Das vierte, von 135—150° siedende Destillat aus Naphtha weist auf eine noch weiter zu besprechende, im ganzen sehr allgemeine Benutzung hin; es ist Putzöl für Maschinen.

Demnach bleiben die sogenannten »schweren Ole« zu besprechen. Die oberhalb 300° siedenden und die überhaupt nicht ohne Zersetzung destillierenden Bestandteile der Erdöle haben ebenfalls ihre große Benutzung. Sie dienen als solche zur Heizung in der schon angegebenen Weise, die manche Vorzüge hat, und zur Darstellung von acetylenreichen Leuchtgasen. Der Vorzug, welchen die letzteren vor dem gewöhnlichen Steinkohlenleuchtgase haben, besteht darin, daß sie auf Druck von zehn und mehr Atmosphären gebracht werden können, ohne ihre Heizkraft und Leuchtkraft zu verlieren. Man verwendet sie daher in gepreßtem Zustande zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen, der Seebojen usw.; häufig gemengt mit anders hergestelltem Acetylen.

Diese Verhältnisse werden bei der Besprechung des Leuchtgases aus Steinkohlen klargestellt.

Von den schwereren Ölen aus Petroleum ist gleich zu bemerken, daß die Maschinenöle, welche daraus hergestellt werden, oft wertvoller sind als die Leuchtöle. Darauf wird also in erster Linie hingearbeitet; daneben auch auf Vaselin, d. h. für medizinische Zwecke benutzte Salbe.

Was die Maschinenöle betrifft, so sind sie nicht nur je nach der Art des Gebrauchs verschieden, wie die Namen besagen, sondern zum Betriebe jeder Maschine erforderlich. Der Wert eines rohen Erdöls wird daher mit durch diese bestimmt, was für das kaukasische Öl von Bedeutung ist und auch für die deutschen.

Zur Gewinnung der Schmieröle werden die Rückstände nach Abdestillieren der Leuchtöle mit überhitztem Wasserdampf, zuletzt unter Zuhilfenahme der Luftpumpe, destilliert und nach ihrem spezifischen Gewicht in Fraktionen aufgefangen.

Maschinenöle haben ein spezifisches Gewicht von etwa 0,9,
Zylinderöle » » » » » » 0,92—0,94.

Auch diese werden durch den Entflammungsapparat geprüft. Wichtiger aber ist die Feststellung der Viskosität, d. h. des Grades der Zähflüssigkeit. Sie wird ermittelt, indem man die Tropfen zählt, welche in der Zeiteinheit unter Druck einer bestimmten Flüssigkeitssäule aus engen Öffnungen ausfließen. Denn die richtige Zähflüssig-

keit ist für die Verminderung des Reibungswiderstandes von der größten Bedeutung. Ist das Öl zu dünnflüssig, so wird es fortgeschleudert; ist es zu dickflüssig, so vermehrt es die Reibung.

Natürlich müssen alle solche Schmiermittel, auch die bei gewöhnlicher Temperatur festen, frei von Säuren und frei von Nebenstoffen, die auch beim Erwärmen noch fest bleiben, sein. Andererseits finden feste Stoffe aus Erdöl, d. h. Vaseline u. dgl., ihre besondere, schon erwähnte Verwendung, namentlich für medizinische Zwecke.

Durch die notwendige Reinigung entstanden schon in den früher erwähnten Fällen Abfallprodukte, die in Anbetracht der Größe des ganzen Betriebes viel ausmachen. Sie kommen auch hier wieder vor und haben zu Versuchen der Benutzung angeregt.

Da nun die Erdöle die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in dem Steinkohlenteer vorkommen, in geringen Mengen enthalten, so lassen sich manche der erwähnten Abfallprodukte nitrieren, und aus deren Nitroprodukten kann man Farbstoffe machen [1]). Doch haben diese im Verhältnis zu der großen Zahl, die aus Steinkohlenteerprodukten entsteht, keine Bedeutung.

Aus dem Ganzen geht aber hervor, daß Oleum petrae der Rohstoff für viele, allgemein benutzte Produkte ist. Die Bezeichnung Petroleum paßt also eigentlich nicht für eins dieser Produkte.

Richtig bezeichnet sind die Leuchtöle, die wir brennen, sehr sorgfältig hergestellte und betreffs ihrer Beschaffenheit besonders kontrollierte Fraktionen aus Erdöl. Die Art der Kontrolle wurde beschrieben.

Die Verwendungen, welche Naphtha, Leuchtöle und Schmieröle gefunden haben, beziehen sich alle auf Kohlenwasserstoffe der Formeln C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}. Sie begründen eine außerordentlich starke Benutzung der im wesentlichen daraus bestehenden Naturprodukte.

Etwa 350000000 dz Rohöl werden jährlich gefördert und in die Fabriken übergeführt. Daraus entstehen durch die geschilderte Verarbeitung etwa 175000000 dz Leuchtöle und 140000000 dz Rückstände, so daß die leicht siedenden Produkte am wenigsten ausmachen.

Weitaus die größte Förderung haben Rußland und Amerika. Der Rest verteilt sich auf Sumatra, Java, Galizien, Rumänien und Deutschland.

Bei der Raffination liefern die amerikanischen und die Sumatraöle am meisten Leuchtöl.

In diesen Zusammenhang gehört nun noch die kleinere Gruppe Solaröl und Paraffin, welches fest ist, insbesondere Erdwachs.

---

[1]) Vgl. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. IV (Berlin, 1899), 1064.



Einzelne Arten von Torf und von Braunkohle liefern bei der trockenen Destillation Ole, welche den aus Erdöl erhaltenen sehr ähnlich sind.

Die geeigneten Arten der Braunkohle, auch Schwelkohle genannt, sind von heller Farbe, fühlen sich im feuchten Zusande fettig an und blähen sich bei 150—200° zu einer schwarzen Masse auf, indem sie Destillationsprodukte abgeben.

Solche Braunkohlen finden sich in einer Mächtigkeit von 1—8,4 m unter Kies und Lehm in der Provinz Sachsen und Thüringen, namentlich bei Halle a. S. Dieses sächsisch-thüringische Becken wird bei einer Ausbeutung wie gegenwärtig bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts ausreichen, also kurze Zeit.

Daneben dienen in entsprechender Weise: Torfarten in Oldenburg usw., bituminöse, d. h. mit Erdpech durchtränkte Schieferarten in Schottland, z. B. Boghead- und Cannelkohle.

Die seit langer Zeit gebräuchliche Art des Abschwelens führt zu trockener Destillation. Man benutzt aufrechtstehende Destillationsapparate aus Eisen und Schamotte.

Die Braunkohle gleitet an den Wänden des Schachtes allmählich nieder und findet an den inneren Vorsprüngen Aufenthalt. Diese Vorsprünge bilden einen Einsatz und verdecken Schlitze, durch welche die Destillationsprodukte nach innen treten. Im Innern ist eine Ableitung für die Dämpfe und eine sackartige Vertiefung für Staub (vgl. umstehende Figur 106).

Während die brennbaren Gase zum Heizen dienen, auch die zurückbleibenden Koks keinen großen Wert haben, knüpft sich ein größeres Interesse an den sich verdichtenden Braunkohlenteer.

Darin findet man

1. viele Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe C_nH_{2n+2}, welche auch in den Erdölen vorkommen, namentlich Pentan, C_7H_{16}, Nonan, C_9H_{20} und höhere Homologe bis zu $C_{27}H_{56}$. Diese bilden sogenanntes Solaröl.

Außerdem sind in dem Braunkohlenteer nachgewiesen, der Menge nach zurücktretend:

2. Benzol und Homologe, Naphthalin usw., ferner Phenol und Homologe,

3. Pyridin und Homologe, Chinolin,

4. Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Merkaptane.

Der Teer hat ein spezifisches Gewicht von 0,82 bis 0,95.

Nachdem er durch Waschen mit Natron von sauren Beimengungen (Kreosot-Olen) befreit ist, liefert er bei einer zweiten Destillation:

1. Solaröl, d. h. Leuchtöl,
2. Schmieröl und
3. feste Paraffine.

Dabei bleibt in den Retorten

4. eine asphaltartige Masse, welche im heißen Zustande abzulassen ist und nachher erstarrt.

Das erste Produkt wird wie folgt gereinigt.

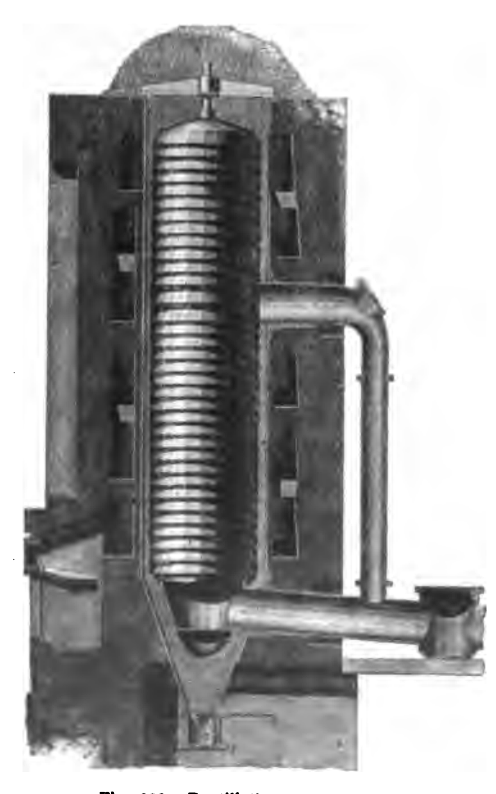


Fig. 106. Destillation von Braunkohle.

Man wäscht wieder mit Natronlauge, um alle diejenigen Stoffe zu entfernen, die Verbindung mit Alkali eingehen.

Diese sogenannten »Kreosot-Öle« sind verschieden von dem bei der Destillation des Holzes auftretenden Essig und dem bei der Verarbeitung des Steinkohlenteers zu gewinnenden Phenol; es sind Kresole und deren Äther.

Nachdem man die Alkaliverbindungen abgezogen und gründlich mit Wasser gewaschen hat, folgt Behandlung mit einigen Prozenten Schwefelsäure. Bei dieser, Stickstoffverbindungen entfernenden Reinigung mit Schwefelsäure wird nicht ohne Erfolg gleichzeitig Luft durchgepreßt. Nachher folgt Filtration über Kohle oder Knochenkohle.

So resultiert »Solaröl«. Es ist ähnlich, aber nicht gleich den mittleren Destillaten aus Erdöl. Der Siedepunkt ist 160—196°, das spezifische Gewicht 0,83—0,835, die Steigkraft genügend. Die Sicherheit bei der Benutzung ist, da leichtsiedende Öle fehlen, sehr groß, die Neigung zu übermäßigen Ausscheidungen von Kohlenstoff aber vorhanden.

Diese Neigung gibt sich bei Benutzung in gewöhnlichen Lampen alsbald zu erkennen. Natürlich kann man nun, ebenso wie für russische

Erdöle, besondere Lampen, welche durch stärkere Luftzufuhr das Rußen verhindern, auch für Solaröl konstruieren. Bei der geringen Produktion des letzteren ist dies aber nicht lohnend genug, um auf den allgemeinen Gebrauch Einfluß zu haben.

Die wichtigeren Produkte aus Braunkohlenteer sind daher die über dem Solaröl siedenden Öle, welche als solche verwendbar sind und für festes, κατ' ἐξοχήν sogenanntes Paraffin dienen.

Die höher siedenden Öle des Braunkohlenteers erstarren leicht beim Erkalten und werden dann für sich aufgefangen.

Man kann die Destillation fortsetzen bis zur Trockne, so daß eine schwarze blasige Masse in der Retorte zurückbleibt, oder auch zur richtigen Zeit »Asphalt« noch als dickflüssige Masse ablassen. Die »richtige Zeit« wird durch Probenahme mittelst eiserner Löffel ermittelt und ist bei Retorten von 500 Liter Inhalt etwa nach 8—10 Stunden da, während die Destillation bis zur Trockne 12—14 Stunden dauert.

Immer erhält man erstens hochsiedende Paraffinöle, die sich als Schmieröle, für Motorbetrieb und für Fettgas verwenden lassen, sowie zweitens festes, sogenanntes Paraffin. Dies führt auf die festen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Eigenschaften der festen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Die mit $C_{19}H_{40}$ anfangenden Kristallisationen sind

1. durchsichtig und großblättrig; die höheren
2. körnig-kristallinisch, aber doch durchscheinend, bis
3. wachsartige, undurchsichtige Massen folgen.

Demgemäß steigen die Schmelzpunkte von 31—70° und die Siedepunkte von 300° ab ziemlich hoch.

Die festen Paraffine, unlöslich in Wasser, werden von Alkohol etwas gelöst (etwa 3 Teile in 100 Teilen siedenden Alkohols). Auch Schwefelkohlenstoff, Äther usw. sind Lösungsmittel. In der Praxis aber ist das leichte Braunkohlenteeröl, welches auch den Namen Benzin führt allgemein als Lösungsmittel im Gebrauch.

Wie der Name Paraffin (parum affinis, zu wenig verwandt) besagt, sind diese Kohlenwasserstoffe schwer veränderlich, daher nur als solche zu benutzen, nicht zu irgendwelchen Derivaten, wie die aromatischen, hier nur unbedeutend vorkommenden Kohlenwasserstoffe verwendbar. Bemerkenswert aber ist, daß diese durch Destillation des Braunkohlenteers erhaltenen festen Paraffine auch in der Natur gefunden werden. Es schließt sich also hier an: das Vorkommen der festen Paraffine. Dabei kehren dieselben Unterschiede wieder, die bei den flüssigen hervorgehoben wurden, nämlich daß es Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} gibt.

Die ersteren werden hauptsächlich aus dem Braunkohlenteer gewonnen; die anderen machen im wesentlichen das Vorkommen im Erdwachs aus.

Das Erdwachs findet sich nicht bei uns, so daß wir gut tun, den Braunkohlenteer zu benutzen, so weit er eben reicht. Man kann annehmen, daß daraus jährlich etwa 9000 Tonnen festen Paraffins, welches einen Durchschnittswert von 48 Mk. für 100 kg hat, gewonnen werden. Wir kommen aber damit nicht aus, sondern verarbeiten bedeutende Mengen ausländischen Erdwachses.

Dieses kommt vor:

1. am Kaspischen Meer auf Inseln in der Nähe der Halbinsel Apscheron, die vom Kaukasus abzweigt: Neftgil,
2. in Ostgalizien, bei Boryslaw und Wolanka: Ozokerit,
3. in der Moldau und in Ungarn, auch in Amerika an mehreren Stellen.

Das Ozokeritvorkommen hat die größte Bedeutung. Österreich fördert, namentlich in Galizien, jährlich große Mengen und versorgt den europäischen Bedarf hauptsächlich.

Der Rohstoff ist sehr verschieden; dunkel bis schwarz und dabei knetbar bzw. weich sind die geringeren Sorten, heller bis gelb und dabei hart bis zu schaligem Bruch die besten.

In allen findet man mineralische Beimengungen, besonders Chlornatrium und Gips, welche erkennen lassen, daß diese organischen Stoffe sich aus Seewasser abgesetzt haben. Wir finden sie nicht da, wo sie entstanden sind, sondern, wie man sagt, auf sekundärer Lagerstätte. Sie sind von dem Orte ihrer Entstehung durch Seewasser fortgeschwemmt und anderswo abgelagert worden. Infolge dieses Transportes sind ihnen die Hauptbestandteile des Meerwassers — Chlornatrium und Sulfate — beigemengt geblieben.

Die weicheren Arten von Ozokerit enthalten geringe Mengen harzartige, sauerstoffhaltige Verbindungen, während sonst der Hauptbestand von Kohlenwasserstoffen gebildet wird, und zwar der Formel C_nH_{2n}. Die mittlere Zusammensetzung ist demgemäß — wenn man von sauerstoffhaltigen Beimengungen absieht — 85 % Kohlenstoff und 15 % Wasserstoff.

Der Schmelzpunkt der geringeren Sorten ist 56—74 ° C.; er geht aber bei den hornartigen bis zu 110 °. Zur Lösung eignen sich Ligroin bzw. Benzin, während Alkohol und Äther nur wenig lösen.

Diese mehr oder weniger festen Massen finden sich in Schichten, die 20—100 m unter der Erdoberfläche liegen. Da diese Schichten zuweilen auch Erdöl, namentlich aber oft Gase führen, die beim Anschlagen der Erdwachsschicht Druck entwickeln, so muß man vor-

sichtig arbeiten. Dennoch werden oft die Massen, wie durch eine Röhre, nach oben getrieben, so daß die Arbeiter sich schnell retten müssen.

Verarbeitung. Wie die chemische Natur der festen sogenannten Paraffine aus verschiedener Quelle eine abweichende ist, insofern wir Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} darin erkennen, so bleiben immer Verschiedenheiten — in Schmelzpunkt, Löslichkeit und so auch in der Verarbeitung. Die festen Paraffine aus Braunkohlenteer sind zunächst mit flüssigen gemengt bzw. darin gelöst. Dieser Rohstoff, d. h. Teer, wird wie erwähnt, durch Destillation gereinigt, namentlich von den anderen Bestandteilen des Teers getrennt. Dann hilft man durch Behandlung mit Schwefelsäure, durch Waschen mit Natron, durch Abpressen und Abschleudern der entstandenen Kristallisationen nach, um erstens weiße und zweitens einigermaßen gleichschmelzende Produkte zu erzielen.

Die letzteren werden noch einheitlicher gemacht, indem man schmilzt, mit Benzin aus Braunkohlenteer vermischt, wieder erstarren läßt und von neuem abpreßt. Dann werden mit dem Benzin viele noch vorhandenen, ölige Beimengungen entfernt, so daß sich der Schmelzpunkt erhöht und konstanter wird.

Bei Ozokerit liegt die Frage der Reinigung von vornherein anders. Er ist von Hause aus fest und erfährt demgemäß eine andere Behandlung; namentlich ist die Destillation weniger anwendbar. Man beginnt immer mit Verarbeitung fester Massen, und es findet ein »Ausschmelzen des Ozokerits« statt zum Zwecke der Trennung von erdigen Beimengungen. Die so erhaltenen braunen Massen werden bis zu einem gewissen Grade gereinigt durch Waschen mit Natronlauge und Behandeln mit Schwefelsäure, ebenso wie Öle, eventuell unter Erwärmen über die zum Schmelzen nötige Temperatur (z. B. mit 5 % Schwefelsäure bei 170—180 °).

Die so erhaltenen Mittelprodukte kann man dann entweder durch Destillation oder durch Bleichen reinigen.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß mit der Destillation leicht eine Erniedrigung des Schmelzpunktes infolge eintretender Zersetzungen der höheren Kohlenwasserstoffe verbunden geht. Da nun diese festen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich für Kerzen verwendet werden und bei festen Leuchtstoffen eine gewisse Härte von großem Werte ist, greift man kaum mehr zur Destillation, welche früher auch hierbei üblich war.

Jetzt wird im wesentlichen entfärbt. Das geschieht durch Erwärmen mit einem hauptsächlich aus feinverteilter Kohle bestehenden

Pulver auf etwa 120 ° und nachherige Trennung in warmen Filterpressen. Auch kommen mineralische Klärmittel, d. h. poröse Stoffe, die im wesentlichen aus Tonerde bestehen, zur Anwendung, so die von anderen Betrieben her lange bekannte »Walkererde» und das kürzlich erwähnte, von Amerika aus eingeführte Floridin. Deren Wirkung beruht auf der Absorption kohliger und dunkel färbender Beimengungen; sie wird hier besonders klar.

Man geht von schwarzen Massen aus.

Das dadurch bis zu gelber Farbe gebrachte »Ceresin« wird dann gebleicht, indem man auf großer Oberfläche dem Sonnenlichte und dem Tau aussetzt, so daß Ozon wirkt, oder mit anderen Bleichmitteln.

Die Erfahrung, daß der Schmelzpunkt durch Destillation erniedrigt wird, hat natürlich auch zu Versuchen geführt, die Paraffine aus Braunkohlen, aus Schiefer usw. durch Lösungsmittel zu gewinnen. In der Tat kann man durch Benzin und andere Lösungsmittel feste, wachsartige Stoffe ausziehen, deren Schmelzpunkt bei etwa 70 ° liegt.

Der Beweis ist also geliefert, daß solche Stoffe in den Braunkohlen fertig gebildet sind, nicht nur durch trockene Destillation entstehen.

So treten die verschieden aussehenden Rohstoffe einander näher, und man lernt bei der Verarbeitung des einen, was in gewissem Umfange auch für den anderen paßt.

Anwendung. Hauptsächlich dienen alle diese Kohlenwasserstoffe, wenn sie hart genug sind, zu Kerzen, und zwar allein oder auch im Gemisch mit Stearinsäure usw., d. h. mit den durch Verseifung der Fette gewonnenen Kerzenstoffen.

Die sogenannten Paraffinkerzen sehen also ziemlich verschieden aus, weil die Kohlenwasserstoffe selbst verschieden sind und ferner, weil die Zusätze anderer Art häufig sind. Schon die mittelguten »Paraffinkerzen« aus hartem Kohlenwasserstoff, also vom Schmelzpunkt 56 ° und Erstarrungspunkt 54 °, haben höhere Leuchtkraft als Stearinsäurekerzen.

Der Qualität nach steht das Paraffin somit hoch in der Reihe der Kerzenstoffe. Der Menge nach spielt es im Verkehr keine solche Rolle wie die Stearinsäure, und meistens hat man mit Vermischungen der beiden Leuchtstoffe zu rechnen.

Während also die harten Paraffine als diejenigen gelten, die als Leuchtstoffe benutzt werden, dienen die weicheren zum »Paraffinieren« der Zündhölzer, also um die Flamme des Zündkopfes auf das Holz zu übertragen, wie es sonst der Schwefel tut. Außerdem haben sie ähnliche Verwendungen wie die weichen Fette, und zwar besonders dann, wenn chemische Passivität dabei wünschenswert ist, welche die Fette nicht besitzen.

Bei der Verwendung für Kerzen kann das wachsartige Aussehen des Paraffins auf den ersten Blick täuschen. Die Unterscheidung von Wachs ist aber leicht wegen des verschiedenen Verhaltens gegen starke Schwefelsäure; Wachs wird gebräunt, während Paraffin unverändert bleibt. Der Grund wird gleich bei Wachs angegeben.

Andererseits ist Paraffin leicht von Stearinsäure, die ebenfalls von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, zu unterscheiden, weil die Säure in Alkohol löslich ist und sauer reagiert.

Physikalisch kommt das »Ceresin« aus Erdwachs auch insofern dem Bienenwachs sehr nahe, als es klebt, was die Paraffine aus Braunkohlen nicht tun.

Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die hierdurch gekennzeichnet sind, können wir übergehen auf die

Fette und Öle.

Diese Stoffe haben, wie wir sehen werden, erstens als solche außerordentlich große Bedeutung für unser Leben und unsere Gewerbe. Sie bilden aber auch durch Spaltung nicht weniger wichtige Produkte: Fettsäuren, Seifen und Glyzerin.

Was die chemische Natur dieser sehr zahlreichen Verbindungen betrifft, so sind die meisten und wichtigsten derselben Glyzeride.

Die Bezeichnung hat so allgemeine Bedeutung in diesem Zusammenhange, daß man die andern Nichtglyzeride nennt. Auch bei dem ganzen Verhalten und bei vielen Veränderungen kommt es auf den Sinn dieses Wortes an.

Glyzeride sind chemische Verbindungen, welche einerseits vom Glyzerin abzuleiten sind, andererseits von einer der sogenannten Fettsäuren, zu denen auch die Essigsäure gehört. Z. B. entstehen aus Buttersäure und Glyzerin mehrere Glyzeride, die als Butyrine zu bezeichnen und weiter zu unterscheiden sind.

Der Vorgang kann zwischen 1 Molekül Glyzerin und 1 Molekül Buttersäure nach folgender Gleichung stattfinden:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Monobutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)(OH)_2}.$$

Wir haben dann ein Glyzerid, und zwar ein Butyrin, welches näher zu bezeichnen ist als Monobutyrin, weil es nur einen Rest der Buttersäure enthält. Außerdem kann der Vorgang mit zwei und drei Molekülen Buttersäure stattfinden. Dann entstehen auch Glyzeride, auch Butyrine, nämlich Dibutyrin und Tributyrin.

$$\underset{\text{Dibutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_2 \cdot OH} \text{ und } \underset{\text{Tributyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_3}.$$

Das letztere ist sogar diejenige Verbindung, die man gewöhnlich im Auge hat; sie bezeichnet den Abschluß der Reaktion, während die ersteren noch halb Glyzerin sind.

Dementsprechend bezeichnen die Worte: Oleïn, Stearin, Palmitin die Glyzeride der Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. Dabei sind dieselben Unterschiede zu machen, und man denkt gewöhnlich an Trioleïn, Tristearin und Tripalmitin als an die neutralen Glyzeride der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ usw. Solche Glyzeride können also in den physikalischen Eigenschaften stark abweichen, weil die Molekulargrößen sehr verschieden sind.

Monobutyrin ist $C_7H_{14}O_4$

Tributyrin ist $C_{15}H_{26}O_6$.

Auf alle aber paßt die allgemeine Bezeichnung; sie sind »chemische Verbindungen, welche aus Glyzerin einerseits und einer fetten Säure andererseits unter Wasseraustritt entstanden sind«.

Chemisch kommen als Unterschiede bei den in den Glyzeriden enthaltenen Säuren namentlich zwei in Betracht: erstens die geringere oder größere Zahl der Kohlenstoffatome und zweitens der Sättigungszustand. Von den ungesättigten Säuren zeigen insbesondere diejenigen mit zwei doppelten Bindungen ganz charakteristisches Verhalten in Form von Glyzeriden, wie bei den Eigenschaften und Verwendungen hervorzuheben ist.

Die anderen, in der Klasse der Fette und Öle noch vorkommenden Verbindungen, die sogenannten Nichtglyzeride, sind, was ihre chemische Natur betrifft, nicht schwer zu bezeichnen. Sie sind entweder Ester, d. h. chemische Verbindungen, die aus Säure und Alkohol entstanden sind, oder Säuren bzw. Alkohole als solche. Beispiele solcher Verbindungen werden gleich angeführt. In allen findet sich eine verhältnismäßig hohe Zahl von Kohlenstoffatomen: C_{16} usw.

Außerdem werden die Worte »Fette« und »Öle« mit Unterschied angewendet. Sie beziehen sich auf die physikalische Beschaffenheit, und daraus ergibt sich folgende, die Übersicht des ganzen Gebiets erleichternde Einteilung.

Man hat:

A. bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Fette, d. h. Öle. Diese sind sämtlich Glyzeride; und zwar gibt es

I. Glyzeride niederer Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Kaprinsäure, auch Essigsäure);
Beispiel: $(C_4H_7O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Butyrin, gleich Butteröl;

II. Glyzeride der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$;
Beispiel: $(C_{18}H_{33}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Trioleïn, d. i. der Hauptbestandteil des Olivenöls, Mandelöls usw.;

III. Glyzeride der Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$;
Beispiele: Rizinusöl und Öl von Jatropha curcas;

IV. Glyzeride der Leinölsäure, $C_{18}H_{32}O_2$;
Beispiele: Leinöl, Mohnöl, Hanföl;

B. die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette. Diese sind teils Glyzeride, teils Ester, teils Alkohole, teils Säuren, und zwar gibt es:

I. Glyzeride der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, einer richtigen Homologen der Essigsäure;
Beispiel: $(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Tripalmitin, das in der Natur außerordentlich verbreitet ist, aber kaum in reinem Zustande vorkommt;

II. Glyzeride der Stearinsäure; $C_{18}H_{36}O_2$;
Beispiel: $(C_{18}H_{35}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Tristearin.

Alle Glyzeride von B, I und II werden kurz als »Palmitin« und »Stearin« bezeichnet; sie machen als Gemenge die Hauptmasse der festen Fette aus, nämlich von Talg, Palmöl, Kokosnußöl usw.;

III. Nichtglyzeride:

1. der Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, genannt Cetylalkohol oder Äthal, macht als solcher und als Ester, besonders der Palmitinsäure, einen Hauptbestandteil des Walrats aus;
2. Ester der Cerotinsäure, d. h. der Säure $C_{27}H_{52}O_2$, und die freie Säure finden sich im Wachs;

C. halbfeste Fette, d. h. Gemenge fester und flüssiger Fette. Abgesehen davon, daß viele Öle feste Glyzeride gelöst enthalten und festen Fetten etwas Öl unmerklich beigemengt ist, haben manche tierische Fette eine mittlere Konsistenz. Diese kommt durch ein gewisses Mengenverhältnis zustande, das nicht leicht aufzuheben und für das Verhalten wesentlich ist. Solche halbfeste, tierische Fette sind besonders Kuhbutter und Schmalz, deren Zusammensetzung später angegeben wird.

Diese ganze Klasse von Verbindungen, die Fette und Öle, haben gewisse allgemeine Eigenschaften, von denen nun die technisch wichtigen folgen.

Alle Fette und Öle sind bei 100° C flüssig. Im einzelnen ergeben sich natürlich Unterschiede; z. B. ist

1. Tributyrin bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige, neutrale Flüssigkeit, die schwachen Geruch, aber scharfen, nachher bitteren Geschmack zeigt. Es erstarrt schwer.

2. Triolein ist geruch- und geschmacklos. Es erstarrt leicht beim Abkühlen, und zwar schon über 0°.

3. Tristearin ist kristallinisch und schmilzt zuerst bei 55°, erstarrt dann wieder und schmilzt endgültig bei 71,6°.

Nichtglyzeride sind die Wachsarten. Gewisse Wachsarten schmelzen erst bei 80° C. Aber damit ist das Maximum erreicht.

Also im ganzen hat man keine hohen Schmelzpunkte; bei 100° ist alles flüssig.

Im festen Zustande hat man selten kristallinische Beschaffenheit, weil fast immer Gemenge vorliegen. Kein natürliches Fett oder Öl ist ein chemisches Individuum. Kristallinisch sind z. B. die Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure, wenn sie rein sind.

Im flüssigen Zustand dehnen sich die Fette und Öle durch Erwärmung stärker aus als andere Flüssigkeiten, z. B. sind:

1000 Liter Oleïn von 0° = 1016 Liter Oleïn von 20° C.

Die fetten Öle zeigen an kapillaren Röhren, so auch an Dochten im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Leuchtöle aus Erdöl: sie brennen an den Röhren, während der brennende Span in dem Öle selbst erlischt. Die Kapillaritätskonstanten sind sogar denen der Kohlenwasserstoffe ziemlich gleich; man hat (a^2 mm^2)[1])

für russische und amerikanische Leuchtöle	7,55—8,18
« Olivenöl	7,16—8,23.

Die Entzündung erfolgt aber schwerer, und die Erklärung des Vorgangs macht dies verständlich. Während die Kohlenwasserstoffe als solche verdampfen und der Dampf brennt, werden die Glyzeride nicht als solche in Dampf verwandelt. Oleïn z. B. destilliert nicht. Sie erfahren in den kapillaren Röhren Zersetzung, so daß es Produkte der trockenen Destillation und zwar Spaltungsprodukte sind, welche in Form von Gas oder Dampf entzündet werden.

Auf diesen, weniger einfachen, aber sehr wichtigen Vorgang ist zurückzukommen, wenn auch die aus den Glyzeriden hergestellten Fettsäuren in den Zusammenhang der Leuchtstoffe gebracht sind. Hier aber ist darauf hinzuweisen, daß solche Unterschiede für die Praxis von durchschlagender Bedeutung sind. Da die Kohlenwasserstoffe bequemer zu handhaben sind als die fetten Öle, haben sie für Leuchtzwecke unbedingten Vorzug.

Nun kommt allerdings die Frage betreffs des Vorkommens usw. Da aber das Vorkommen der Erdöle, wie gezeigt wurde, allen Bedürfnissen genügt, so haben die Kohlenwasserstoffe die fetten Öle aus der Benutzung in Lampen verdrängt. Nur wenn ganz besondere Gründe vorliegen, brennt man noch Rüböl in Lampen. Im großen

[1]) Vgl. E. Landoldt und R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (Berlin 1905) 108.

und ganzen hat dies aufgehört, seit die Leuchtöle aus Erdöl in Gebrauch gekommen sind.

Weiter bleibt hinsichtlich der Eigenschaften der Fette und Öle noch folgendes zu bemerken: Ihr spezifisches Gewicht schwankt um die Zahl eins. Die Regel ist, daß Fette und Öle auf dem Wasser schwimmen; aber es gibt Ausnahmen:

Trioleïn hat ein spezifisches Gewicht von 0,9,
Tributyrin « « « « « 1,056.

Myricawachs sinkt im Wasser unter.

Dabei sind alle im Wasser so gut wie unlöslich. Bei Gleichheit des spezifischen Gewichts bildet sich aber beim Schütteln oft eine Emulsion, d. h. ein aus sehr feinen Tröpfchen bestehendes, milchartig aussehendes Gemenge, welches lange erhalten bleibt und Verwendung findet.

Kalter Alkohol löst einzelne Öle, z. B. Tributyrin und Rizinusöl, kochender Alkohol die meisten Öle und Fette.

Im allgemeinen sind Äther, ätherische Öle und flüssige Kohlenwasserstoffe Lösungsmittel; besonders geeignet ist Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und ähnliches.

Anderseits besitzen fette Öle und Fette auch die Fähigkeit, andere Stoffe aufzunehmen und zu lösen; namentlich ätherische Öle werden leicht aufgenommen, so daß man Öle und Fette mit den riechenden Stoffen der Blumen ziemlich stark beladen kann. Das Aroma läßt sich dann leicht durch Vermischen auf größere Mengen von Ölen, auf Seifen u. dgl. übertragen.

Zu dem Wesen der Fettkörper gehört eine gewisse Veränderlichkeit, und diese Veränderungen sind zum Teil die Bedingung für den Gebrauch. Der Sauerstoff der Luft bzw. daraus gebildetes Ozon wirkt auf gewisse Öle verändernd ein; sie zeigen Gewichtszunahme, werden fest und trocken, indem sie glänzende, durchsichtige Firnisse bilden. Diese für Malerei und Druckerei gleich wichtige Eigenschaft kommt den Glyzeriden der an Wasserstoff ärmsten Säuren zu, namentlich den Glyzeriden der Leinölsäure.

Sie liefern trockende Ölfarbe und festwerdende Firnisse. Dieser technisch wichtige Vorgang beruht auf dem Vorhandensein von Glyzeriden der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. Obwohl also diese trocknenden Glyzeride Gemenge sind, wie die meisten natürlich vorkommenden Öle, nimmt man darin die Leinöl- oder Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ an. Diese nimmt als wasserstoffärmere Säure, die zwei doppelte Bildungen enthält, vier Atome Brom auf, um in Tetrabromstearinsäure $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ überzugehen. Demgemäß nimmt sie auch Sauerstoff aus der Luft auf und bildet Oxystearinsäure.

Der Oxydationsprozeß der Glyzeride verläuft mit auffallenden Erscheinungen. Sie werden nicht nur selbst dadurch fest und trocken, sondern übertragen die Oxydationswirkung auch auf in den Ölen gelöste Farbstoffe, so daß z. B. Indigo dadurch stark verändert wird[1]).

Glyzeride von Säuren, welche nur eine doppelte Bindung enthalten, also der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ entsprechen, bleiben an trockener Luft unverändert. Die Glyzeride der Ölsäure werden von Sauerstoff nicht angegriffen. Dagegen wirkt auf sie die salpetrige Säure, so daß isomere Verbindungen entstehen. Aus Ölsäure wird Elaïdinsäure, eine feste, kristallinische, bei 45° schmelzende Verbindung; aus Oleïn wird Elaïdin usw.

Alle Glyzeride endlich nehmen unter Umständen die Elemente des Wassers auf, so daß sie in Säure und Glyzerin zerfallen. Am leichtesten, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit, zeigen die Glyzeride der niederen Fettsäuren diesen Zerfall. Es kehrt sich also der Vorgang, welcher z. B. zur Bildung eines Glyzerids der Buttersäure geführt hat, durch Hydrolyse um; natürlich langsam, etwa so beginnend:

$$\underset{\text{Tributyrin}}{(C_4H_7O_2)_3\cdot C_3H_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Dibutyrin.}}{C_3H_5\cdot(C_4H_7O_2)_2OH} \text{ usw.}$$

Daher wird jedes butyrinhaltige Fett, z. B. die Kuhbutter, von selbst »ranzig«, d. h. es zeigt den Geruch der Buttersäure, schwach oder stärker.

Ganz entsprechend, aber schwieriger und langsamer, zerfallen die Glyzeride der Ölsäure und Leinölsäure; endlich diejenigen der Stearinsäure, wenn z. B. zwei Monate lang kaltes Wasser darauf einwirkt. Dann findet man wesentlich die freien, d. h. vom Glyzerin abgespaltenen Säuren als die höher schmelzbaren, trockener und härter erscheinenden Rückstände, nachdem Glyzerin fortgewaschen ist.

Da also die Glyzeride der höheren Fettsäuren widerstandsfähiger sind als die Glyzeride der niederen Fettsäuren, und da die natürlich vorkommenden Fette Gemenge der beiden Arten der Glyzeride sind, so werden die Naturfette durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit reicher an festen und trockenen Bestandteilen. Es werden also Speisefette, wie Butter und Schmalz, überhaupt Fette mittlerer Konsistenz, im Laufe der Zeit fest und trocken, weil die flüssigen Glyzeride sich zersetzen und verflüchtigen. Auch andere Fette, z. B. Talg, werden aus diesem Grunde trockener als zuvor. Es fragt sich also, ob man diesen Vorgang begünstigen und beschleunigen kann.

---

[1]) Vgl. Täuber, Chemikerzeitung 1908 Nr. 21 S. 1032.



Allerdings kann man dies. Wärme und Alkalien bewirken bald, was in der Kälte durch Wasser langsam erfolgt. Deshalb leitet sich das Verfahren in üblicher Weise ab aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Natron}}{3\,NaHO} = \underset{\text{Natrium-Palmitat}}{3\,Na \cdot C_{16}H_{31}O_2} + \underset{\text{Glyzerin.}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

Diese zweite Gleichung ist von der ersten zu unterscheiden, insofern sie annimmt, daß der Prozeß der Abspaltung fetter Säuren bis zu Ende geführt wird.

Wie dies zu geschehen hat, wie insbesondere dann aus den Salzen die freien Säuren mit höherem Schmelzpunkt abgeschieden werden, ergibt sich später bei den Spaltungsprozessen. Dort bleibt manches hinzuzufügen, auch zu zeigen, daß Schwefelsäure und Enzyme spaltend auf die Glyzeride wirken — natürlich unter besonderen Bedingungen.

Hier ist festzuhalten: die Hydrolyse und die entsprechende Spaltung.

Erhitzt man die Glyzeride für sich allein, so zeigen sie verschiedenes Verhalten; die Glyzeride der niederen Fettsäuren sind ohne Veränderung flüchtig, während die anderen beim Erhitzen Zersetzung erfahren. Bei dieser Zersetzung tritt das Spaltungsprodukt des Glyzerins, welches durch stechenden Geruch ausgezeichnet ist, auf:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3} - \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Acroleïn.}}{C_3H_4O},$$

Acroleïn also riecht man, wenn Fette erhitzt werden, wenn Ölbrand unterbrochen wird usw. Die Zersetzung führt aber bedeutend weiter; sie geht bis zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Diese sind es insbesondere, welche die Flamme und den Leuchtprozeß bedingen, insofern sie bei der trockenen Destillation entstehen, welche die Glyzeride in den kapillaren Röhren durchmachen.

Wie die natürlich vorkommenden Fette und Öle immer Gemenge der in diese Klasse gehörigen Verbindungen sind, so enthalten sie häufig noch Beimengungen anderer Art. Obwohl diese der Menge nach gering sind, so können sie doch zur Unterscheidung und Erkennung dienen; z. B. enthält Sesamöl, das Öl eines Samens, Sesamum indicum, geringe Mengen eines bisher nicht bekannten Stoffes, der in ähnlichen Ölen nicht vorkommt und charakteristische Farbenreaktion mit Furfurol und Salzsäure gibt. Davon wird Gebrauch gemacht, wie später noch zu erörtern ist, und ist das Reagens, Furfurol und Salzsäure, dann auch noch näher zu bezeichnen.

Nach dieser Zusammenstellung der hier wesentlichen Eigenschaften kommt das *Vorkommen der Fette und Öle in der Natur* in Betracht.

Dabei könnte man fragen, ob dieses natürliche Vorkommen heute

noch wesentlich ist, ob man nicht künstlich darstellen kann, was man gebraucht. Man wird dadurch von neuem auf den Unterschied zwischen Arbeit im Laboratorium und Betrieb der Fabriken geführt.

Im Laboratorium läßt sich ja manches künstlich herstellen. Denn die Darstellung von Fettstoffen aus den Elementen, die Synthese derselben, gehört zu den ersten Erfolgen der organischen Chemie. Diese Synthese gelang, nachdem Chevreul die Konstitution der Glyzeride, auf welche wir die Einteilung der Gruppe begründeten, festgestellt hatte.

Für den Betrieb einer Fabrik aber stellt sich die Sache ganz anders. Da kommen die synthetischen Verfahren nicht in Betracht. Die ganze Herstellung brauchbarer Glyzeride und anderer Fettstoffe, sowie der Fettsäuren, Seifen und des Glyzerins knüpft an das natürliche Vorkommen an, während die Synthese nur wissenschaftlich von Bedeutung ist.

Dieses Verhältnis ist das gewöhnliche — wie bei den Fettsäuren, so bei dem Zucker und anderen wichtigen Stoffen. Wo einmal das Umgekehrte der Fall ist, wo der natürlich vorkommende Stoff durch den synthetisch hergestellten im allgemeinen Verkehr ersetzt werden konnte, bleibt dieser Umstand besonders hervorzuheben, und zwar kommen wir bei den organischen Farbstoffen darauf zu sprechen. Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneistoffe sind es, bei denen die Synthese lohnt, weil diese Arten von Stoffen nur in sehr geringer Menge nötig sind, um große Wirkung hervorzurufen.

Von Farbstoffen braucht man ein Gramm oder weniger, um 1 kg Garn oder Zeug usw. zu färben, von Riechstoffen ganz wenig und von Arzneistoffen nie wenig genug, wenn man gesund bleiben will.

Infolgedessen haben sie hohe Preise und machen ein umständliches Darstellungsverfahren bezahlt.

Hieraus erklärt sich, daß die große Mehrzahl der Produkte der chemischen Industrie aus natürlich vorkommenden Rohstoffen und nicht auf synthetischem Wege aus den Elementen dargestellt wird.

Damit hängt es zusammen, daß die Verfahren der Darstellung andere sind, wie die in chemischen Laboratorien geübten. Während im Laboratorium Produkte aus chemischen Fabriken zur Verfügung gestellt werden, arbeiten die Fabriken meistens mit Rohstoffen, welche die Natur liefert. Die letzteren verlangen andere Methoden der Aufschließung und Bearbeitung, wie die Präparate und Zwischenprodukte. Man muß bei Verarbeitung natürlich vorkommender Rohstoffe meistens zuerst mechanische Trennung vollziehen, und von dem Erfolge dieser ersten Trennung hängt alles weitere ab.

Das Beispiel der Darstellung von Glyzeriden ist geeignet, diese Verhältnisse klarzustellen (vgl. S. 504).

Das Vorkommen der Fette und Öle in der Natur ist ein sehr reichliches und verbreitetes, weil sowohl die Pflanzen als die Tiere an der Bildung von Ölen und Fetten regelmäßig teilnehmen.

Sowohl bei dem Wachstum der Pflanzen als bei dem Leben der Tiere bilden sich diese Stoffe. Sie werden jedoch nicht immer abgelagert, sondern häufig im Wachstums- und Lebensprozesse verarbeitet. Damit hängt es zusammen, daß die Glyzeride der zuerst aufgeführten Gruppe von Ölen, nämlich die Glyzeride der niederen Fettsäuren, zwar in der Natur verbreitet sind, aber quantitativ zurücktreten.

Diese erste Gruppe hat daher keine selbständige Bedeutung. Die Glyzeride der niederen Fettsäuren spielen eine wesentliche Rolle in gewissen Gemengen und kommen daher zur Besprechung bei den halbfesten Fetten.

Infolgedessen tritt die zweite Gruppe der Öle in den Vordergrund, nämlich die

Glyzeride der Ölsäure: Olivenöl, Rübsamenöl usw.



Fig. 107.
a Zweig mit Blüten; *b* und *c* Olive ganz und mit der Hälfte des Fruchtfleisches, den Kern zeigend; *d* und *e* Kern, ganz und halb; *f* Samen.

Die Öle aus Oliven sind einerseits bekannt als die reinsten Glyzeride der Ölsäure, andererseits bemerkenswert wegen ihrer Verschiedenartigkeit. Das hängt mit dem Vorkommen zusammen. Die Olive ist eine Steinfrucht, bestehend aus einer fleischigen, grünbraunen Fruchtmasse und einem härteren, ziemlich großen Kern. Beide Bestandteile enthalten Öl und Fett; deshalb kann man sehr reines Ol oder verschiedene Fettprodukte erhalten, je nach der gleich näher anzugebenden Behandlung.

Die Frucht stammt von Olea europaea, einem unscheinbaren, aber sehr nützlichen Baum. Dieser gedeiht nicht in nördlichem und nicht in südlichem Klima, sondern nur in gewissen mittleren Erdstrichen.

Seine Blüte und Frucht sieht man auf der Figur 107.

Der Ölbaum ist im südlichen Europa, d. h. in Italien, Griechenland, Spanien, Südfrankreich ebenso verbreitet wie in Kleinasien. Er gedeiht auch in Amerika, besonders in Mexiko und Peru, sowie in Nordafrika, aber nicht im Norden Europas, z. B. nicht bei uns.

Die Verschiedenheit der Öle aus Oliven erklärt sich wie folgt:

1. Wenn man das Fruchtfleisch der Oliven sowohl von dem Kern trennt, als auch von der Schale befreit und dann einer schwachen Pressung unterwirft, so erhält man reines, helles Öl, das ganz vorwiegend aus Trioleïn, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, besteht, daher auch im wesentlichen die bereits erwähnten Eigenschaften zeigt; spezifisches Gewicht = 0,9, Erstarren bei etwa + 4° und wenig Veränderlichkeit an der Luft (huile d'olive vierge, Jungfernöl).

2. Werden die Oliven nur von den Kernen befreit, aber nicht von den Schalen, so treten natürlich beim Pressen Bestandteile der Schalen hinzu, namentlich Gerbsäuren und Bitterstoffe. Infolgedessen hat das Öl nicht nur den betreffenden Beigeschmack, sondern ist auch an der Luft leichter veränderlich; es wird dunkel, weil die Nebenstoffe sich zersetzen und weitere Veränderung folgt.

Die gleichen Erscheinungen treten ein bei Ölen, die durch Nachpressen der Rückstände von dem zuerst angegebenen Verfahren erhalten werden. Man hat also eine gewisse Gruppe von Olivenölen als »Baumöl« bezeichnet. Es sind unreinere Öle, gut als Brennöle, aber auch als Speiseöle angeboten und benutzt: »olio commune« in Italien genannt.

3. Um die mit stärkerem Pressen verbunden gehende Verunreinigung zu vermeiden, kann man die Rückstände der ersten, leichten Pressung in Gärung übergehen lassen und dann wieder Öl aus den aufgelockerten Massen gewinnen. Dadurch entsteht aber immer eine gewisse Menge freier Ölsäure; das Öl ist sauer und erstarrt nicht mehr wie reines Oleïn.

Diese dritte Gruppe von Ölen nennt man Tournantöle (huile d'olive tournante). Sie haben besondere Verwendung als Ölbeizen in der Färberei, worauf zurückzukommen ist.

4. Befreit man das Fruchtfleisch der Oliven weder von den Schalen noch von dem Kerne, so kann man zwar durch leichte Pressung ebenfalls »Jungfernöl« gewinnen; aber die Verarbeitung der Rückstände dieser ersten Pressung führt dann natürlich zu ganz anderen Produkten, weil die zweite Pressung sehr stark sein muß und nun allerlei Bestandteile von Schale und Kern in das Öl bringt.

Es entstehen im allgemeinen deutlich grün gefärbte und halbfeste Produkte, die man je nach der Art und Weise der Gewinnung im Verkehr unterscheidet. Man nennt sie Lavatöl (italienisch Olio lavato), wenn sie dadurch erhalten wurden, daß die gepreßten Massen längere Zeit mit warmem Wasser behandelt wurden, oder Olio sulfurico, Sulfuröl, wenn man im trockenen Zustande mittels Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Beide letzteren Produkte enthalten nicht nur feste Fette, sondern auch Nebenbestandteile, die ihnen eine grüne Farbe geben. Sie sind also leicht zu erkennen und eignen sich nicht als Speiseöle.

Dagegen sind sie vortreffliches Material für Seifen und geben dem Lande, in dem sie billig als Nebenprodukt gewonnen werden, einen Vorzug in diesem Betriebe.

So hat die Olive eine ungewöhnliche Bedeutung für die Gewinnung von Ölen und Fettsäureverbindungen.

Man versteht wohl, daß von alters her ein großer Wert darauf gelegt worden ist, Ölbäume gedeihen zu sehen. So war es in dem »gelobten Lande«, d. h. in Palästina, und so in Griechenland. So ist es, bis zu gewissem Grade, noch heute. Denn wir werden sehen, daß es schwierig ist, aus anderen Ölfrüchten gleich reine und billige Produkte zu erhalten; so ist es um so mehr, als die Olive zwar als Konserve, aber nicht im frischen Zustande zu versenden ist.

Also das natürliche Vorkommen der Rohstoffe hat, wie dieses Beispiel zeigt, seinen Einfluß. Es ist daher immer zu berücksichtigen. Wir sehen nun klar, daß und weshalb durchaus nicht jedes Öl aus Oliven reines Oleïn im wissenschaftlichen Sinne, gutes Speiseöl im praktischen Sinne ist. Zugleich ist der Weg gewiesen, auf welchem man zu reinem Oleïn gelangt, und dies ist wesentlich; denn nachherige Reinigung oder Trennung der verschiedenen Bestandteile eines unreinen Öls ist nur in beschränktem Maße auszuführen, wie bei den Reinigungsverfahren noch besonders zu erörtern bleibt.

Fragt man nun, ob es außer der Olive keine andere Frucht gibt, welche die Glyzeride der Ölsäure in gleicher Reinheit liefern kann, so sind die Mandeln zu nennen. Sie gestatten eine gleiche Behandlung und liefern fast reines Oleïn. Da sich diese Frucht aber nicht massenhaft genug ziehen läßt, so ist Mandelöl eben nur für gewisse, kleinere Zwecke im Gebrauch, z. B. bei uns medizinisch vorgeschrieben.

Dagegen sind wir in der Lage, ölreiche Samenarten in großem Umfange auch bei uns zu ziehen; als solche sind in erster Linie zu nennen die Samen von Brassicaarten, namentlich von Brassica campestris und Brassica rapa, Samen von Raps und Rübsen. Sie liefern das als Raps- oder Rübsenöl bekannte Produkt, welches ebenfalls der Hauptsache nach aus Ölsäureglyzerid besteht.

Diese Samenkörner haben zwar keinen inneren Kern wie die Oliven, aber wohl eine Schale, die Nebenstoffe enthält. Sie sind zu klein, als daß man sie, wie die Oliven, davon befreien könnte. Es ist daher natürlich, daß man beim Pressen niemals so reines Öl erhält

wie aus geschälten und vom Kern befreiten Oliven, obwohl der Inhalt der Zellen aus sehr reinem Oleïn besteht.

Auch die Anwendung von Lösungsmitteln, besonders Schwefelkohlenstoff, also das sogenannte Extraktionsverfahren, welches später zu beschreiben ist, läßt diesen Nachteil nicht völlig vermeiden.

Die aus Rübsamen gewonnenen Öle erfordern daher für feinere Zwecke eine besondere »Reinigung«, welche ebenfalls nachher zu beschreiben ist und wesentlich auf Anwendung von Schwefelsäure beruht. Sobald aber an die Gewinnung eines Produktes eine besondere Reinigung angeschlossen wird, ehe man dasselbe gebraucht, wird natürlich die Auswahl eine weitere, und fragt man sich, welche Rohöle werden durch passende Reinigung nutzbar gemacht.

Infolgedessen tritt seit längerer Zeit schon ein aus früher völlig vernachlässigten Samen erhaltenes, im rohen Zustande kaum brauchbares, aber wohl zu reinigendes Produkt in bemerkliche Konkurrenz, nämlich das Baumwollsamenöl (Cottonöl). Die Samen von Gossypiumarten werden bei Gewinnung der Baumwolle, namentlich in Amerika, massenhaft abgesondert und liefern leicht ein Öl, wenn man sie zerstößt und nach leichter Erwärmung auspreßt. Dieses Öl ist zwar anfangs dunkelbraun und enthält Eiweiß bzw. schleimige Stoffe. Es besteht aber der Hauptsache nach aus Ölsäureglyzerid und läßt sich gut reinigen.

Dieses Verfahren ist mit Rücksicht auf das billige Material sehr ausgebildet worden, und so ist jetzt das gereinigte Baumwollsamenöl aus amerikanischen Samen ein überall verbreitetes und selbst zu Speisezwecken viel verwendetes Produkt, ebenso wie Rapsöl.

Als weniger verbreitete Rohstoffe, welche aber zum Teil sehr feine Öle liefern, sind hier noch zu nennen:

- die Erdnüsse (Arachis hypogaea);
- Sesamsamen von Sesamum indicum, welches aus importiertem Samen bei uns gepreßt wird, und
- die Keime der Maiskörner.

Im ganzen also stammen die Glyzeride der Ölsäure aus Ölfrüchten und ölreichen Samen. Unter diesen behält die Olive, wie die Verhältnisse liegen, unbestrittene Vorzüge. Dann folgt für die große Produktion Raps und Baumwollsamen.

Kurz zu charakterisieren bleiben danach die Glyzeride der Gruppe III und IV der Öle.

Glyzeride der Rizinusölsäure. Die Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, ist eine der Ölsäure entsprechende Oxysäure, also:

$$C_{17}H_{32} \left\langle \begin{matrix} OH \\ CO \cdot OH. \end{matrix} \right.$$

Das Glyzerid oder die Glyzeride der Rizinusölsäure finden sich, gemengt mit Glyzeriden der Palmitinsäure und Stearinsäure, in den Samen von Ricinus communis, welcher namentlich in den Ländern des Mittelmeers, auch in Amerika, gedeiht.

Das Auspressen findet auch hier statt. Das Öl hat Vorzüge für die Seifenfabrikation. Namentlich aber wird die Sulfosäure hergestellt, weil sie in der Färberei, z. B. bei Alizarin, dieselbe Rolle spielen kann, wie das erwähnte Tournantöl.

Wir werden also zum ersten Male auf die Sulfosäure einer Fettsäure hingewiesen und werden später sehen, daß diese Sulfosäuren auch bei der Spaltung der Glyzeride wesentliche Dienste leisten.

Die Ricinolsulfosäure ist $C_{17}H_{32}\langle{O \cdot SO_3H \atop CO \cdot OH}$. Sie wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure.

Das Glyzerid, d. h. das Rizinusöl, hat außerdem noch die bekannte medizinische Verwendung.

Auch dieses geht in Ricinelaïn über.

Glyzeride der Leinölsäure. Die Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, gehört zu den wasserstoffärmeren, ungesättigten Verbindungen, welche zwei doppelte Bindungen enthalten. Damit hängt es zusammen, daß die Glyzeride dieser Säure an der Luft trocknen, d. h. sich in feste durchsichtige Massen verwandeln.

Dieser praktisch sehr wichtige, allgemein benutzte Vorgang ist nicht als bloße Addition von Sauerstoff aufzufassen. Vielmehr entweicht dabei etwas Wasser, Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure. Es findet also teilweise Zerstörung statt, welche durch Licht, Wärme und Katalysatoren begünstigt wird.

Solches trocknendes Öl liefert in erster Linie der Samen von Linum usitatissimum (Flachs). Es erstarrt schwerer wie Olivenöl, erst bei —16° bis —20°. Auch wird es leichter ranzig.

Die in vielen Fällen nötige Reinigung vollzieht sich wie beim Rüböl.

Ähnliche Öle liefern die Samen von

Cannabis sativa (Hanföl).

Papaver somniferum (Mohnöl).

Letzteres wird auch als Speiseöl verwendet, ebenso wie Walnußöl, welches zweierlei Verwendung hat.

Wenn also bei den Ölen schon mehrere Verwendungen ins Auge zu fassen sind, so gilt dies von den festen Fetten noch mehr. Denn diese sind Rohstoffe für Stearinsäure und Glyzerin.

Auch von diesen in unserem Klima gewöhnlich **festen Fetten** haben manche die Bezeichnung »Öl« oder »Butter«, z. B. Palmöl und Muskatbutter, weil sie in tropischen Ländern gewonnen werden und dort flüssig oder butterartig sind, während wir sie fest bekommen.

Dieser äußere Unterschied mag daran erinnern, daß auch andere Veränderungen eintreten können, wenn ein solcher, wesentlich aus Glyzeriden bestehender Fettstoff monatelang unterwegs ist. Er kann z. B. eine Veränderung des Schmelzpunkts erfahren, weil gewisse Glyzeride zersetzt werden. Deshalb zieht man häufig vor, die Früchte, welche das Fett enthalten, als solche zu beziehen, und darum haben wir bedeutende Betriebe der Darstellung von Fetten aus tropischen Früchten bei uns, mit Schwefelkohlenstoff usw. Unter den zuerst zu nennenden Glyzeriden der Palmitinsäure steht das **Palmöl** obenan.



Fig. 108. Ölpalme.
a, *a* Weiblicher Fruchtstand; *b* Steinfrucht; *c* und *d* Stein, ganz und durchschnitten.

Es stammt aus dem Fruchtfleische von Früchten der Palmen. Von diesen Früchten ist im allgemeinen zu bemerken, was bei Oliven hervortrat: sie enthalten Kerne. Besonders zu nennen sind: Elaïs guineensis und Elaïs melanococca, Palmenarten, welche am besten an der Westküste von Afrika, etwa vom 10. Grad nördlicher Breite bis zum 10. Grad südlicher Breite, aber auch in anderen tropischen Ländern gedeihen.

Sie bringen Früchte, welche in der Entwicklung unscheinbar sind, wie auf der Zeichnung, dann aber zu traubenartigen Büscheln mit mehreren hundert Früchten von je 4—5 cm Länge, im ganzen bis 20 kg wiegend, sich entwickeln.

Diese Früchte sind wieder insbesondere denen der Olive zu

vergleichen, insofern sie ebenfalls aus Fruchtfleisch und Kern bestehen.

Das Fruchtfleisch, im frischen Zustande gelb bis rot aussehend, beim Trocknen braun werdend, liefert beim Pressen wie beim Auskochen mit Wasser ein gelb bis rot gefärbtes Fett von veilchenwurzelartigem Geruch und süßlichem Geschmack, im frischen Zustande gut genießbar. Diese Nebeneigenschaften gehen bei längerem Lagern verloren oder werden bei uns durch Bleichen entfernt. Die weiße Masse besteht im wesentlichen aus Palmitin und Oleïn.

Die Kerne dieser Früchte, kurz Palmkerne genannt, enthalten ein härteres, vorwiegend aus Palmitin bestehendes Fett. Zu dessen Gewinnung haben sich Warmpressen und Extraktion mit Schwefelkohlenstoff eingebürgert; mit diesen Verfahren sind dann auch andere fetthaltige Früchte und Kerne benutzbar geworden.

Besondere Erwähnung verdient das Kokosnußöl aus den Samenkernen von Cocos nucifera. Diese Kerne bilden sich beim Reifen der Frucht aus einer Milch, welche im unreifen Zustande die von den Bastfasern umhüllte Steinschale erfüllt und beim Unterbrechen des Reifeprozesses zu einer der Steinschale entsprechenden Fettschale eintrocknet.

Durch die Kerne, wenn Reife eingetreten ist, wird die Steinschale zum Teil erfüllt; sie enthalten viel Fett — 60—70 % —, welches neben höheren Glyzeriden auch diejenigen der niederen Fettsäuren enthält, d. h. Glyzeride der Kapronsäure, Kaprylsäure usw. Dieses Verhältnis übt einen besonderen Einfluß auf die oben bezeichnete Hydrolyse, die unter Aufnahme der Elemente des Wassers stattfindet und im technischen Betriebe »Verseifung« genannt wird, weil die Seifen daraus hervorgehen. Da die niederen Glyzeride durch Lauge sofort zersetzt werden, lockert sich dadurch der Zusammenhang des Ganzen.

Die einzelnen Partikel der höheren Glyzeride werden dadurch so angreifbar für die Lauge, daß sie schon bei mäßiger Temperatur zerlegt werden. Deshalb braucht man Kokosnußöl nicht, wie andere feste Fette, anhaltend mit kaustischer Lauge zu kochen, um die Verseifung fertig zu bringen. Es genügt mäßiges Erwärmen, und es vollzieht sich die sogenannte »kalte Verseifung« auf dem Wasserbade — ohne reichliches und anhaltendes Kochen mit Lauge.

Da außerdem das Produkt dieser Verseifung viel Wasser und Glyzerin zu fester, weißer Masse leicht bindet, steht das Fett hoch im Werte für die Seifenfabrikation.

Die Kokosnußpalme gedeiht besonders auf der Insel Ceylon, an der Küste von Malabar usw.

Kakaobutter, ein Stearin und Oleïn enthaltendes Fett, kommt neben dem Kakao in den Bohnen von Theobroma cacao vor. Die Hauptmasse des Fettes wird bei der Gewinnung des Rohkakao abgepreßt; in der Regel ist dieser Prozeß aber zu wiederholen, wenn der Rohkakao, wie bei uns geschieht, auf genießbare Produkte verarbeitet wird.

Natürlich ist das Abpressen in der Wärme auszuführen; das Fett, welches noch den Geruch und Geschmack des Kakao erkennen läßt, ist sehr fest und ebenfalls in den Seifenfabriken geschätzt.

Ähnlich sind die Fette von Muskatnüssen (Muskatbutter) und von Früchten und Samen der Bassiaarten (Galambutter, Illipeöl).

Alle diese festen Fette sind tropischen Ursprungs; bei allen treten Glyzeride der höheren Fettsäuren als Hauptbestandteile auf, Palmitin usw. Von allen bisher genannten Glyzeriden, von den festen sowohl, als von flüssigen, ist außerdem zu sagen: sie sind sämtlich pflanzlichen Ursprungs.

Es ist also nun ein festes Fett daneben zu stellen, welches die andere Gruppe veranschaulicht, insofern es tierischen Ursprungs ist. Das wichtigste Fett dieser Art hat zugleich den Vorzug der Produktion im Inlande.

Es ist der *Talg*, das Fett der Bauchhöhle von Rindvieh und Schafen. Es ist zwar verschieden, je nach der Art und der Fütterung der Tiere — namentlich ist es härter bei Weidefütterung, als bei Stallfütterung —, aber immer reich an Stearin, daher so, wie das griechische Wort στέαρ (festes Fett) besagt.

Der Talg enthält durchschnittlich 75 % eines Gemenges von Stearin und Palmitin, ist daher fest und zeigt glänzende Bruchflächen. Immerhin fühlt er sich noch fettig an.

Die Gruppe der festen Fette ist aber dadurch nicht genügend gekennzeichnet, daß Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure sowohl von den Pflanzen, wie von den Tieren regelmäßig erzeugt werden.

In dieser Gruppe finden sich auch die im Eingange erwähnten Nichtglyzeride. Sie bilden die Hauptmasse von Walrat und Wachs.

Der Walrat findet sich im Kopfe des Wal- und Potfisches. Dieser Kopf macht ein Drittteil der Körperlänge aus.

»Spermaceti«, Walrat, kristallisiert in weißen Schuppen, nach Abpressen der öligen Beimengungen, aus Alkohol.

Nur diese öligen Beimengungen, die im Ganzen wenig ausmachen, gehören zu den bisher immer wieder hervorgehobenen Glyzeriden. Die weiße kristallinische Substanz, die eigentlich als Walrat gilt, ist etwas anderes zusammengesetzt. Dieser Hauptbestandteil des Ganzen ist der

aus Alkohol kristallisierende Ester des Cetylalkohols (abgeleitet von cetum, der Wal), Palmitinsäurecetylester:

$$C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33} = C_{32}H_{64}O_2.$$

Dadurch ist das erste Beispiel eines »Nichtglyzerids« gegeben.

Daneben sind Ester der Stearinsäure vorhanden. Die Masse ist hart und trocken.

Dazu kommen die Wachsarten. Sie fühlen sich ebenfalls trocken an und sind brüchig, oder klebrig, je nach dem Ursprung. Der letztere ist ziemlich verschieden, so daß man zu unterscheiden hat: tierischen und pflanzlichen Ursprung. Es folgt also:

a) Bienenwachs. Es besteht hauptsächlich aus Myricin, d. i. Palmitinsäure-Myricylester, $C_{16}H_{31}O_2(C_{30}H_{61})$ — ca 90 %. Daneben kommt Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, und deren Cerylester, $C_{27}H_{53}O_2(C_{27}H_{55})$, vor. Dazu kommen

b) andere Wachsarten, welche auf Pflanzen gefunden werden, z. B. Myrica- oder Myrtenwachs. Das letztere gewinnt man am Kap der guten Hoffnung durch Auskochen der Beeren von Myrica cordifolia. Es hat das spezifische Gewicht 1,005 und besteht hauptsächlich aus Palmitinsäure; daneben sind andere freie Säuren und etwas Palmitin vorhanden, aber kein Oleïn. Es verdankt den Beeren seine grünliche Farbe, etwas Geruch und Geschmack. Die Hottentotten essen es wie Käse.

Ähnlich ist das Palmwachs von der Wachspalme (Ceroxylon andicola). Es wird aus der Rinde erhalten und hat Schmelzpunkte bis 80 und 81°.

Überhaupt ist mit den Wachsarten das Maximum des Schmelzpunktes, der Härte, des Kohlenstoffgehaltes und des spezifischen Gewichtes erreicht. Sie sind in mancher Beziehung die wertvollsten Fette.

Danach bleibt, bezüglich des Vorkommens von Fetten und Ölen, abschließend noch einiges zu sagen über die halbfesten Fette. Es sind Fette mittlerer Beschaffenheit, die wegen ihrer Eigentümlichkeiten als solche benutzt und geschätzt werden. Sie verdanken dem Gehalte an Glyzeriden der niederen Fettsäuren einerseits ihre Vorzüge, andererseits ihre verhältnismäßig große Veränderlichkeit. Dies wurde schon erwähnt bei dem Kokosnußöl und tritt besonders hervor bei der Kuhbutter.

1. Die Butter enthält die Glyzeride von mehr als zehn organischen Säuren, ist also par excellence ein Gemenge. Unter diesen Glyzeriden finden sich die allgemein in den Fetten und Ölen verbreiteten, nämlich die Glyzeride der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Daneben sind aber seltene Glyzeride vorhanden, solche der

Essigsäure, Buttersäure usw. Endlich findet sich Milchzucker und Kaseïn, d. h. stickstoffhaltige Substanz.

Dieser Zusammensetzung verdankt die Butter ein leichtes Aroma und Wohlgeschmack sowie den niedrigen Schmelzpunkt: 31—33° C. Der letztere ist insofern ein Vorzug, als die Butter bei menschlicher Körperwärme flüssig und deshalb leicht verdaulich ist und leicht verdaulich macht.

Andererseits hängt es mit dieser Natur als Gemenge zusammen, daß die Butter veränderlich ist. Insbesondere zerfallen die Glyzeride der Buttersäure, überhaupt der niederen Fettsäuren, leicht; die Butter wird sauer (ranzig) und bekommt den Geruch der Buttersäure.

2. Der Butter nahe steht das Schmalz, ebenfalls ein Gemenge fester und flüssiger Fette. Je nach der Abstammung ist Schmalz butyrinhaltig oder nicht, und zwar liefert das Fett der Gänse bei der Zersetzung Buttersäure und Kapronsäure sowie Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure neben Glyzerin. Es tritt daher der Butter am nächsten, während das Fett der Schweine bei entsprechender Konsistenz nur ein Gemenge von Oleïn und Stearin ohne Butyringehalt ist, durch viel Oleïn weich.

3. In diese Gruppe gehört außerdem der Tran, das halbfeste Fett der Seehunde, der Delphine, der Walfische und anderer Seesäugetiere welche seit Jahrhunderten durch regelmäßig betriebenen Fang eingebracht werden.

Die unter sich ziemlich verschiedenen Tranarten enthalten:

a) die Glyzeride einer besonderen Fettsäure, der Physetölsäure (von Physeter macrocephalus, der Potfisch), $C_{16}H_{80}O_2$, einer niederen Homologen der Ölsäure, $C_{18}H_{84}O_2$;

b) Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure sowie die Glyzeride der Buttersäure und Baldriansäure.

Man kann festes Fett daraus abpressen.

4. Zu den halbfesten Fetten kann noch das Wollfett gerechnet werden, welches aus der Wolle der Schafe bei der Fabrikwäsche, d. h. bei der Behandlung mit alkalischen Mitteln, erhalten wird. Es wurde schon im Altertum als Heilmittel verwendet und kommt jetzt, mit Wasser emulsioniert, als »Lanolin« in den Handel zur Herstellung von Salben und dergleichen.

Rückblickend sieht man, daß die festen und halbfesten Fette ebensowohl von Tieren wie von Pflanzen stammen, während die »Öle« sämtlich vegetabilischen Ursprungs sind. Für alle Fettstoffe gilt nun folgendes über:

Darstellung und Reinigung.

Das Vorkommen der Fette und Öle ist im allgemeinen so aufzufassen, daß Fett- und Ölpartikel in pflanzlichen und tierischen Zellgeweben eingeschlossen sind. Diese Gewebe muß man also zerreißen und beseitigen. Da häufig noch andere Bestandteile in den Zellen sind, so sind auch diese ihrer Natur nach zu berücksichtigen.

Das Zerreißen bewirkt man durch Auspressen oder Ausschmelzen. Beim Auspressen erhält man, wie am Beispiel der Olive gezeigt wurde, die reinsten Produkte, wenn kalt und schwach gepreßt, also die Zelle zerdrückt wird. Da aber nun ölhaltige Rückstände bleiben, so folgt meist ein zweites, drittes und weiteres Pressen.

Dabei kann man sowohl stärkeren Druck als auch höhere Temperatur anwenden, indem man die Preßplatten erwärmt.

Der Apparat, den man einfach mit dem Worte »Presse« bezeichnet, ist demgemäß verschieden in Herrichtung und Anwendung. Man hat schwache Pressen, oder man läßt die Presse mit geringem Druck arbeiten und erhält dadurch in vielen Fällen das beste Produkt. Daneben hat man starke Pressen oder die Einrichtung, stärkeren Druck zu geben, und endlich gibt es »Warmpressen«, die bei höherer Temperatur arbeiten.

Vor dem Pressen werden die Rohstoffe je nach ihrer Beschaffenheit zerkleinert bzw. hergerichtet, wie bei der Olive ausgeführt wurde; z. B. werden die Ölsamen zerquetscht und gepulvert. Dann füllt man in Säcke aus widerstandsfähigen Geweben, besonders aus Roßhaar und aus Wolle. Diese Gewebe wirken als Filter, welche die festen Stoffe zurückhalten, wenn man sie zwischen Metallplatten in passender Weise aufschichtet und einem gewissen Druck aussetzt, so daß Öl und Fett abfließt. Die Regelung des Druckes ist einfach; denn die Pressen sind gewöhnlich hydraulische. Der Antrieb des Stempels, durch welchen die Metallplatten gegeneinandergedrückt werden, erfolgt dadurch, daß Wasser in den Stempelkasten eingepumpt wird. Dies kann in beliebiger Weise geschehen, so daß zunächst eine schwache Pessung bewirkt wird. Es ist aber ohne Schwierigkeit eine Steigerung auf 100 Atmosphären und mehr möglich.

Je nachdem die Preßplatten übereinandergeschichtet sind oder nebeneinander stehen, unterscheidet man stehende und liegende Pressen. Zu den letzteren gehört die in Figur 109 gezeichnete. Besonders zu nennen sind noch die Warmpressen. Diese sind auf beliebige Temperaturen zu stellen. Sie arbeiten mit erwärmten, d. h. von Dampf durchströmten Preßplatten. Dies wirkt in doppelter Weise. Erstens wird das Öl oder Fett flüssiger; zweitens gerinnt das Eiweiß und ballt die Rückstandsmasse zusammen, ohne zu viel Eiweiß an die Flüssigkeit abzugeben, was jedoch im ganzen nicht zu vermeiden ist.

Andererseits treten leicht Zersetzungen der Nebenbestandteile und Verunreinigungen dadurch ein. Deshalb kommt die Warmpresse mehr bei der weiteren Zerlegung der ersten Produkte als beim ersten Auspressen in Betracht.

Trotz richtiger und wiederholter Pressung bleiben meistens nicht zu vernachlässigende Mengen von Öl in den sogenannten Preßkuchen. Deshalb haben die letzteren eine gewisse, bei Nebenprodukten anzugebende Bedeutung.

Wie das Pressen allgemein üblich ist für Öle, so ist »Ausschmelzen« das Hauptmittel, Fette zu gewinnen. Dabei ist zu bedenken, daß eigentlich nur geringe Temperatur — meist nur 50—60° — erforderlich sind, um die Fette vollkommen flüssig zu machen, und daß unnötige Steigerung der Temperatur lauter Unzuträglichkeiten im Gefolge hat.

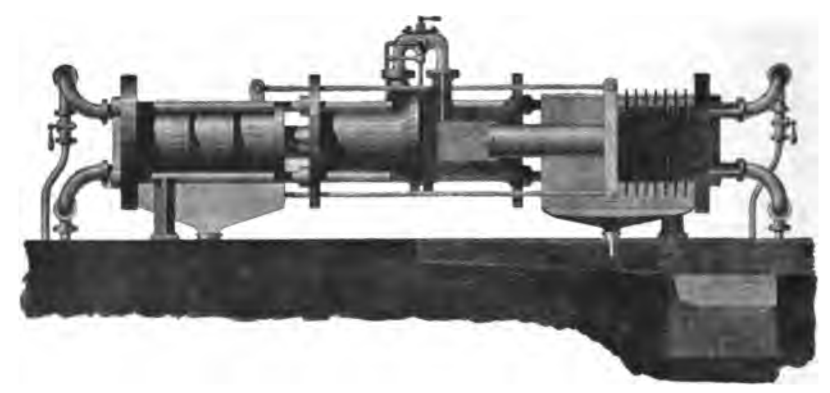


Fig. 109. Liegende Ölpresse.

Dies gilt besonders für den Hauptbetrieb im Inlande, für das Ausschmelzen tierischen Fettes, für die Talgschmelzerei.

Die tierischen Zellen und Häute, welche das Fett einschließen, halten fest in der Kälte und kleben in der Wärme. Sie geben Zersetzungsprodukte, wenn man sie stark erhitzt; auch werden dann die eingeklemmten Glyzeride zum Teil zersetzt, so daß Akroleïn auftritt und starke Belästigung erfolgt. Das Produkt selbst wird in unnötiger Weise verunreinigt; sogar der Schmelzpunkt stellt sich niedriger.

In dieser Beziehung ist früher viel gesündigt worden, insofern man alles dies nicht gehörig beachtete, sondern rücksichtslos in ungeeigneten Apparaten ausschmolz. Jetzt findet die Sache schon deshalb Beachtung, weil der Talg in besonderer, gleich zu erwähnender Weise auf Speisefette verarbeitet wird. Namentlich hütet man sich vor Überhitzung. Um dies zu vermeiden, kann man sich nicht einfach

durch Einleiten von Dampf helfen, weil die Zellmembran dadurch in Leim verwandelt wird und das Ganze verklebt.

Deshalb hat man Kessel mit Dampfmantel und Rührwerk, in welche das Rohfett mit Wasser kalt eingefüllt wird. Erwärmt man dann durch Dampf von außen auf 40°, höchstens 50°, so schmilzt der Talg aus und schwimmt auf dem Wasser. Die Häute sind etwas schwerer und bleiben darunter.

Dann wird von unten mehr Wasser zugegeben und dadurch die oberste, die Fettschicht, in andere Gefäße übergedrückt, wie aus Figur 110 zu ersehen ist. Bei dieser Art der Arbeit treten gar keine Übelstände und Nachteile ein.

Zu diesen beiden altbewährten und überall verbreiteten Verfahren des

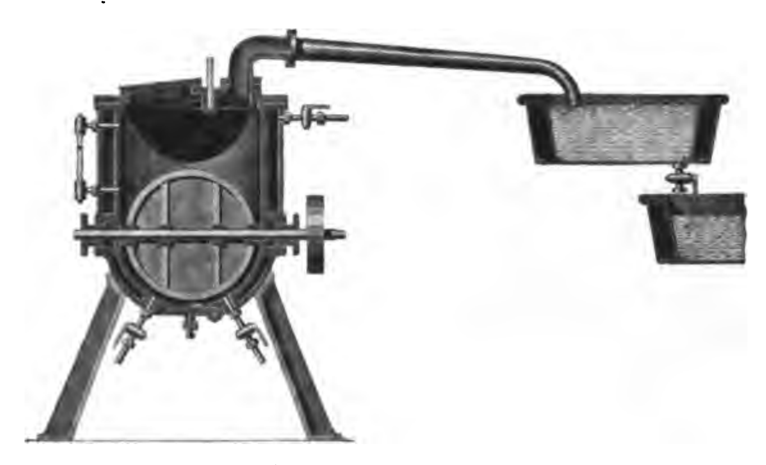


Fig. 110. Talgschmelzapparat.

Auspressens und Ausschmelzens kommen nun Extraktionsverfahren mit Hilfe von Lösungsmitteln, d. h. Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, anderen Chlorderivaten des Äthans und leichten Kohlenwasserstoffen aus Erdöl.

Solche Lösungsprozesse wollen im Großbetriebe genau geregelt sein. Erstens handelt es sich darum, die Verluste an diesen Lösungsmitteln zu vermeiden und die Gefahren, welche mit der Entzündlichkeit oder mit sonstigen Eigenschaften derselben verbunden sind, auszuschließen. Dies bedeutet: der Dampf der Lösungsmittel darf nicht in den Arbeitsraum treten.

Ferner darf man nicht zu viel Lösungsmittel anwenden; denn alles ist nachher wieder abzudestillieren. Da aber richtig ausgelaugt werden soll, so bedeutet dies: man stellt keine unbestimmten, dünnen,

sondern nur konzentrierte, gesättigte Lösungen her. Deshalb braucht man auch dafür besonders hergerichtete Apparate.

Wir nehmen als Beispiel die Arbeit mit Schwefelkohlenstoff, wofür sich folgendes ergibt.

Schwefelkohlenstoff ist eine ölige, im Wasser untersinkende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 47 °, die selbst und deren Dämpfe leicht brennen. Die Dämpfe bilden mit der Luft ein verpuffendes Gemenge.

Man stellt Schwefelkohlenstoff her, indem man Holzkohle erhitzt und die Dämpfe von Schwefel überleitet. Dabei ist Eisen zu vermeiden, weil es beim Glühen mit Schwefel eine Verbindung bildet. Das Erhitzen findet also in Chamotteretorten statt. Das erste, noch unreine Produkt wird durch kräftige Kühlung verdichtet. Es ist leicht durch Rektifikation zu reinigen.

Da die Dämpfe nicht nur entzündlich sind, sondern auch beim Einatmen auf die Dauer üble Folgen haben, so findet die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Apparaten statt, welche aus mehreren, z. B. aus vier einzelnen Gefäßen bestehen, wie folgt eingerichtet.

Die vier zylindrischen, eisernen Extraktionsgefäße haben im Innern zwei Siebeinsätze in Scheibenform, oben und unten. Der Zwischenraum wird mit dem Öl- oder Fettmaterial angefüllt und bildet nach der Extraktion je ein zusammenballendes Paket. Dieses wird fortgenommen und durch neues Ölmaterial ersetzt, nachdem man die Lösung abgesaugt hat. Die Extraktion selbst vollendet sich durch dreimalige Füllung des betreffenden Zylinders mit Schwefelkohlenstoff.

Man läßt aber nicht die verschieden starken Lösungen, wie beim gewöhnlichen Auswaschen, in ein Sammelgefäß laufen, sondern man führt die halbgesättigte Lösung stets so lange über Ölmaterial, welches in den Zylindern geschichtet ist, bis der Sättigungszustand erreicht ist, zieht also nur e i n e Lösung ab. Dies ist erreicht, wenn die von dem ersten Zylinder herkommende Lösung noch zwei andere durchflossen hat; also von Zylinder III zieht man gesättigte Lösung, und zwar mit Hilfe der Luftpumpe, zum Sammelbehälter.

Da nun dieses Absaugen schneller erfolgt, als die Entnahme des Rückstandes aus Zylinder I und dessen Neubeschickung, so hat man im ganzen nicht nur drei, sondern vier Zylinder, verbindet jetzt mit Zylinder IV, um weiterzuarbeiten, und fängt wieder an, indem man den Schwefelkohlenstoff auf Zylinder II fließen läßt. Das Lösungsmittel kommt aus einem höherstehenden Behälter, also mit dem nötigen Druck, an und durchfließt die Zylinder II, III und IV von rechts nach links.

Der gezeichnete Apparat (Figur 111) ist der schon früher, bei Schwefel, erwähnte.

Näher zu bezeichnen bleibt demnach der Lauf der Flüssigkeit, wie ihn die Leitung vom Schwefelkohlenstoffbehälter bis zum Sammelgefäße vermittelt. Er wird durch den Druck der höherstehenden Flüssigkeit und durch die Luftpumpe geregelt.

Faßt man ein bestimmtes Stadium, nämlich das zuletzt besprochene, ins Auge, so ergibt sich folgender Lauf des Lösungsmittels.

Wenn man durch dieselbe Rohrleitung drei Behälter mit Schwefelkohlenstoff gefüllt hat, so ist der Erfolg,

a) daß Nr. II ausgelaugt ist, und daß in Nr. IV gesättigte Lösung steht. Denn Nr. II hat drei Chargen Schwefelkohlenstoff erhalten, und die Flüssigkeit in Nr. IV ist mit drei Ladungen von Rohstoff in Be-

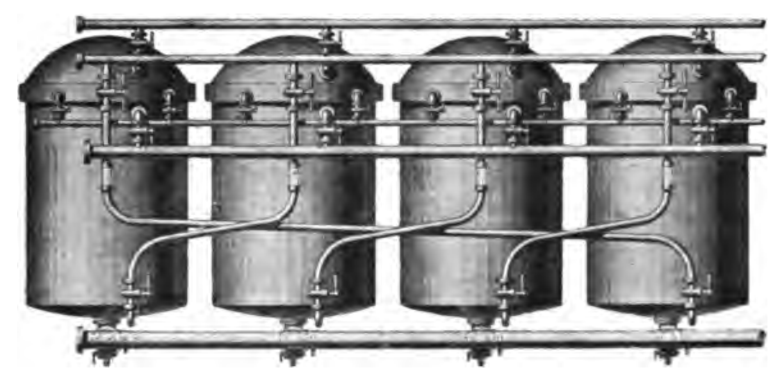


Fig. 111. Ölextraktion.

rührung gewesen. Allgemein ausgedrückt heißt dies: in einem Gefäß hat man »Rückstand«, im andern gesättigte Lösung.

b) Sperrt man nun die Zuleitung von Schwefelkohlenstoff ab, so tritt Veränderung ein, wenn man die Luftpumpe benutzt, um den Inhalt eines Behälters abzusaugen.

So kann man jedesmal mit der Luftpumpe die gesättigte Lösung von Nr. X in einen Sammelbehälter abziehen und dadurch die anderen, noch nicht gesättigten Lösungen zum Nachrücken bringen.

Es wird dann also Nr. V von Flüssigkeit befreit. Sobald dies geschehen, wird dieses, nur noch Rückstand enthaltende Gefäß ausgeschaltet, entleert und neu beschickt. Die Reihenfolge der nun vom Schwefelkohlenstoff durchströmten Gefäße wird z. B. III, IV, I usw. Die Folge dieser Anordnung ist erstens, daß Schwefelkohlenstoff immer in dem letzten Gefäße ganz frisches Material findet und deshalb ganz

gesättigt abgezogen wird. Zweitens bleibt der Apparat im Betriebe völlig geschlossen und arbeitet »ununterbrochen«.

Was an diesem Beispiel für Schwefelkohlenstoff erläutert ist, gilt mutatis mutandis für andere Apparate und andere Lösungsmittel. Durch Versuche im kleinen wird festgestellt, wieviel man gebraucht, und wie lange Zeit erforderlich ist, um gesättigte Lösung herzustellen. Dann wird alles danach bemessen, Größe und Anzahl der Gefäße, Zeit der Berührung mit dem Lösungsmittel usw., so daß im Betrieb nicht gefragt wird: wieviel oder wie lange?

Es gibt Apparate für umfangreiche Betriebe, die viel verwickelter aussehen. Sie bestehen aus 12–14 Gefäßen und haben eine auf den ersten Blick verwirrende Zahl von Leitungsröhren und Anschlüssen. Die Art der Arbeit ist aber dieselbe, und der Sinn der Sache ist von allgemeiner Wichtigkeit.

Der Sinn dieser Art des Arbeitens ist, daß man die Lösung nicht eher abzieht, als bis sie gesättigt ist. Es tritt keine Lösung von unbestimmter Beschaffenheit aus dem Apparate aus, sondern nur gesättigte.

Ebenso wird der Rohstoff jedesmal erst dann von der Lösung befreit und ausgeräumt, wenn er vollständig ausgelaugt ist.

Das sind die Grundzüge einer Arbeit im großen. Sie hat, wenn sie einmal eingerichtet ist, nichts Unbestimmtes mehr, sondern kann von jedem Arbeiter weitergeführt werden.

Die gesättigte Lösung liefert dann das Öl oder Fett, wenn man das leicht siedende Lösungsmittel abdestilliert. Das gelingt der Hauptsache nach ohne Schwierigkeit. Die letzten Reste aber muß man durch Dampf austreiben. Dabei treten zuweilen Schwierigkeiten ein, weil das mitextrahierte Eiweiß koaguliert; auch sind Verluste nicht ganz zu vermeiden.

Der hier als Beispiel gewählte Schwefelkohlenstoff ist das zuerst für solche Zwecke eingeführte Lösungsmittel. Es findet noch für Palmkernöl Anwendung. Entsprechende Extraktion von Fetten und Ölen findet unter Benutzung von Benzin (aus Erdöl) und von Chlorkohlenstoff schon lange statt. Neuerdings sind Chlorderivate des Äthans hinzugekommen. Ihre Darstellung ist wesentlich verbessert worden durch die Benutzung von flüssigem Äthylchlorid und flüssigem Chlor einerseits, durch die Anwendung der ultravioletten Strahlen andrerseits [1]).

Wenn man in einem passenden Apparat aus Quarz beide Rea-

[1]) Vgl. W. Staedel sowie J. D'Ans u. I. Kautzsch, „Die Chlorierung des Äthylchlorids". Journal f. praktische Chemie N. F. 79 303 u. 305 (1909).



genzien verflüssigt und dann die Quecksilberlampe in Entfernung von 40—50 cm zur Wirkung auf das Reaktionsgefäß bringt, ist der erste Vorgang:

C_2H_5Cl	+	Cl_2	=	$C_2H_4Cl_2$	+	HCl
Äthylchlorid		Chlor		Äthylidenchlorid u. Äthylenchlorid		Chlorwasserstoff

leicht zustande zu bringen.

Aber auch weitere Chlorierungsprodukte, Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$ (Acetylentetrachlorid) usw., werden jetzt geliefert und für Extraktionszwecke benutzt. Sie haben den großen Vorzug, nicht so leicht entzündlich zu sein wie Schwefelkohlenstoff. Man stellt sie auch aus Acetylen her.

Alle die so benutzten Lösungsmittel kehren der Hauptsache nach sofort wieder in den Betrieb zurück.

Bei der Gewinnung von Ölen und Fetten nach den geschilderten Verfahren entstehen Nebenprodukte, die zum Teil gewissen Wert haben. Besonders sind zu nennen die Preßkuchen, die beim Verarbeiten der Ölsamen erhalten werden und der Menge nach sehr bedeutend sind.

Sie enthalten rückständiges Fett, Eiweiß und Phosphorverbindungen. Sie werden getrocknet, um haltbarer zu werden und sind dann ein gutes Viehfutter, besonders die Leinölpreßkuchen.

Die Rückstände der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff sind natürlich ärmer an Fett und deshalb weniger wertvoll; doch dienen sie demselben Zwecke, oft im Gemenge mit anderen Futterstoffen.

Die Reinigung der Öle und Fette schließt sich an die Darstellung, wie folgt, an.

Die Nebenstoffe, welche bei der üblichen Gewinnung aus den Rohstoffen in die Öle und Fette mit übergehen, sind außer den schon erwähnten Gerbstoffen meistens trotz aller Vorsicht Eiweiß und Farbstoffe. Das erstere ist zu Veränderungen geneigt und beeinflußt dadurch auch die Glyzeride; die anderen, meist braun oder grau, geben ein geringes, unreines Aussehen.

Beide sucht man daher zu entfernen; dazu dienen in der Regel dieselben Agenzien, wasserentziehende und Oxydationsmittel. Es erfolgt also

I. Läutern der Öle mittelst Schwefelsäure, Chlorzink usw. Bei der allgemein üblichen Anwendung der Schwefelsäure ist zu berücksichtigen, daß die Glyzeride und Ester nicht so unempfindlich dagegen sind, wie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Erdöls usw.

Es wird sich zeigen, daß ganz bestimmte Spaltungen der Glyzeride zu bewirken sind, indem Sulfofettsäuren gebildet werden.

Wendet man aber ganz wenig Schwefelsäure an, so wirkt diese zuerst auf die beigemengten Stoffe; sie entzieht diesen mehr oder weniger Wasser und verkohlt sie. Das Öl färbt sich dunkel und wird erst durch Ausscheidung der verkohlten Beimengungen wieder klar, dann aber viel reiner.

Der Säurezusatz braucht nur $^3/_4$—$1^1/_2$ % zu betragen; auch muß gehörig vermischt werden. Ferner kann man durch Erwärmen auf 60—70° die Wirkung erhöhen; doch hat dies leicht Nebenwirkung zur Folge.

Ebenso wirkt Chlorzink usw. Auch bloßes Erhitzen hat ähnliche Folgen.

Natürlich ist Schwefelsäure, Chlorzink usw. nachher durch Waschen wieder zu entfernen: auch muß je nach den Umständen filtriert werden, und zwar am besten von unten nach oben, also unter Benutzung von Filterkasten, die im oberen Teil gespannte Tücher, auch wohl poröse Stoffe enthalten.

Wird das Öl in solche Kasten von unten eingedrückt, so sammelt sich oben die klare Flüssigkeit und wird abgezogen, während die Verunreinigungen das Filter nicht so leicht verstopfen wie beim Aufgießen von oben.

Auch Alkalien, die bei den Kohlenwasserstoffen allgemein angewendeten Reinigungsmittel, finden bei den Glyzeriden Anwendung, aber doch nur in besonderen Fällen. Die Kohlenwasserstoffe enthalten regelmäßig im rohen Zustande Phenole und sauer reagierende Stoffe. Deshalb finden Alkalien stets und in erheblichem Maße ihre Benutzung. Hier, bei den Glyzeriden, fragt es sich, ob sie durch Hydrolyse oder sonst durch besondere Vorgänge sauer geworden sind. Dann tritt auch hier Waschen mit Alkalien ein. Im übrigen führt auch die Anwendung von Alkalien zu weiterer Spaltung, sobald sie nicht eingeschränkt bleibt.

Was dann die Entfernung der aus den Rohstoffen stammenden Farbstoffe, also das sogenannte Bleichen betrifft, so ist dies im allgemeinen durch Oxydationsmittel zu bewirken, weil Farbstoffe dieser Art durch richtig geleitete Oxydation zerstört werden.

Nur ist dabei wieder zu berücksichtigen, daß die Glyzeride und die Ester selbst unverändert bleiben sollen. Dadurch wird die Auswahl stark beschränkt. Wollte man z. B. ein Wachs, welches gelb oder bräunlich erscheint, im geschmolzenen Zustande mit einem der gewöhnlichen Oxydationsmittel behandeln, um die geringen Mengen des Farbstoffes zu zerstören, so würde dabei die Substanz selbst leiden und der Schmelzpunkt erniedrigt werden. Deshalb kann man nur mäßig wirkende Mittel anwenden und für deren Wirkung günstige Bedingungen schaffen.

Man sieht also von Anwendung hoher Temperatur ab, gibt dem rohen Wachs viel Oberfläche und setzt es lange dem Sonnenlichte und dem Tau aus, d. h. man bringt es in Bedingungen, unter denen Ozon entsteht. Dies wirkt ganz allmählich und schonend ein.

Um die große Oberfläche zu schaffen, »bändert« man das rohe Wachs. Man schmilzt es unter Wasser und läßt es, wenn es dem Erstarrungspunkte nahe ist, mit dem Wasser auf einen kalten, sich drehenden Schleifstein fließen. Dadurch erstarrt fortwährend eine geringe, aber zusammenhängende Wachsmasse auf dem Stein, die im ganzen ein langes Band mit großer Oberfläche bildet.

Nach der ersten Bleiche ist dies äußerlich weiß, im Innern aber noch gelb; man schmilzt also von neuem und wiederholt die Bleiche. So sind alle Abstufungen zu machen, und man bleicht in 3—4 Wochen durch und durch.

Es gibt aber auch Fälle, in denen die Erwärmung nichts schadet. Dann kommt in Betracht, daß die Wirkung des Sauerstoffs der Luft bedeutend gesteigert wird, wenn man die zu bleichenden Fette schmilzt, also erwärmt und dann die Luft durch eine hohe Schicht durchpreßt.

So wird z. B. auch das stark rot gefärbte Palmöl gebleicht. Außerdem finden die bekannten Oxydationsmittel, Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Permanganat, Anwendung, sowie die bekannten Bleichmittel Chlor und schweflige Säure. Doch ist dabei immer zu überlegen, ob nicht das Öl oder Fett selbst angegriffen wird, wenn die Nebenstoffe zerstört werden.

Die so hergestellten Produkte finden nun eine sehr große und verschiedenartige Verwendung.

Besonders hervorzuheben ist die Verwendung:

1. als Nahrungsmittel,
2. als Lösungsmittel,
3. zur Aufhebung des Reibungswiderstandes bei Maschinen, als Schmiermittel,
4. zum Fixieren von Farbstoffen auf Leinwand, Holz, Eisen usw.,
5. für Beleuchtung,
6. zur Herstellung von Spaltungsprodukten: Fettsäuren, Seifen und Glyzerin.

1. Verwendung als Nahrungsmittel.

Öl, Butter und Fett gehören zu den allgemeinen, unentbehrlichen Nahrungsmitteln. Von diesen dreien ist die Butter infolge ihres Gehalts an Butyrinen so veränderlich, daß sie nur kürzere Zeit genießbar bleibt. Deshalb wird die Versorgung großer Städte, z. B. Berlins, mit ge-

nießbarer Butter so schwierig und kostspielig, daß sich seit einiger Zeit ein ähnlich aussehendes, aber ungleiches Präparat, »Margarinbutter«, daneben eingebürgert hat.

Margarin ist ein anderer Name für das mehrerwähnte Palmitin. Das Verfahren der Herstellung ist merkwürdigerweise unter besonderer Begünstigung des Kaisers Napoleon III. ausgearbeitet worden. Der Kaiser hat wohl vorausgesehen, daß bei etwaiger Belagerung von Paris der Mangel an Butter ganz besondere Unzufriedenheit hervorrufen würde, und stellte deshalb 1869 dem Chemiker Mège-Mouriès auf einem Gute bei Vincennes alles zur Verfügung, um einen Ersatz für Butter zu schaffen. Dessen Verfahren leistete während der Belagerung von Paris gute Dienste und verbreitete sich bald; jetzt stellen manche Fabriken so viel her, wie 30000 Kühe bei mittlerer Milchergiebigkeit liefern könnten. Die Vorschrift ist folgende.

Rindertalg wird vorsichtig ausgeschmolzen und noch warm in Räume von 20—25° C. gebracht. Bei Abkühlung auf diese Temperatur scheidet sich Stearin körnig-kristallinisch aus. Das bedeutet: es werden aus dem Gemenge die am leichtesten erstarrenden, bei gewöhnlicher Temperatur harten Glyzeride ausgeschieden.

Darin liegt ein Verfahren der Trennung von Gemengen, welches allgemeiner Anwendung fähig ist, schon hier wie folgt benutzt wird und später wieder zu erwähnen ist. Nach einer Kühlzeit von 12—24 Stunden wird von dieser Ausscheidung abgepreßt und dadurch ein bei der Temperatur von 20—25° halb öliges Fett erhalten, welches unter 20° butterartig erstarrt. Dieses heißt Oleomargarin und wird in Knetmaschinen mit Milch vermengt, und zwar so, daß auf je 50 kg Fett 25 l Milch kommen.

Das so hergestellte Präparat, Margarine oder Kunstbutter, ist ein halbfestes Fett von der Konsistenz der Kuhbutter und anderer Speisefette. Es enthält alle Bestandteile der natürlichen Butter, infolge des Zusatzes von Milch, nämlich Butyrine, Milchzucker, Kaseïn und gewisse Salze, nur in einem anderen, nämlich geringeren Verhältnis. Es ist, wenn wirklich nach dieser Vorschrift hergestellt, ein minderwertiges Präparat, welches außerordentlich schwer von der Naturbutter zu unterscheiden ist.

Da dieses minderwertige Präparat viel billiger und auch haltbarer als Naturbutter ist, so hat es sich neben der Butter als ein neues Nahrungsmittel eingeführt.

Das ist in gewerblicher Beziehung ein Fortschritt; nur bleibt es wünschenswert, daß man Naturprodukt und Kunstprodukt im Verkehr unterscheiden kann. Dies ist um so wichtiger, als bei Herstellung von

Margarine durchaus nicht immer die angeführte Vorschrift eingehalten wird. Man verwendet dabei nicht immer »vorsichtig ausgeschmolzenen Rindertalg« in der Weise wie angegeben, sondern allerlei Abfallfette, denen man durch Zusatz von Öl die butterartige Konsistenz gibt.

Deshalb ist es nötig geworden, zu dieser Sache Stellung zu nehmen. Dies ist in Deutschland durch ein besonderes Gesetz geschehen, welches bestimmt (§ 6 des Gesetzes vom 15. Juni 1897):

»Margarine oder Margarinekäse, welche zu Handelszwecken bestimmt sind, müssen einen die allgemeine Erkennbarkeit der Ware mittels chemischer Untersuchung erleichternden, Beschaffenheit und Farbe derselben nicht schädigenden Zusatz erhalten.«

Es fragt sich also weiter, was man zusetzen kann, ohne die Kunstbutter als solche irgendwie zu schädigen, um den Zweck zu erreichen, daß sie durch eine einfache Reaktion zu erkennen, d. h. von der Naturbutter im allgemeinen Verkehr zu unterscheiden ist.

Da erinnnert man sich nun an gewisse Farbreaktionen, welche die Fette und Öle zeigen, nicht weil das Glyzerid reagiert, sondern weil aus den Rohstoffen minimale Beimengungen anderer Stoffe übernommen wurden, welche sich durch Schwefelsäure, Salzsäure usw. charakteristisch verändern.

Solche Reaktion zeigt z. B. Sesamöl, wenn man Salzsäure und Furfurol anwendet. Da nun Sesamöl der Kunstbutter nichts schadet, so ist angeordnet, daß bei der Fabrikation Sesamöl zuzusetzen ist.

In 100 Teilen der angewendeten Fette und Öle muß die Zusatzmenge bei Margarine mindestens 10 Gewichtsteile, bei Margarinekäse mindestens 5 Gewichtsteile Sesamöl betragen.

Das Sesamöl muß die erwähnte Reaktion in auffallender Weise zeigen, d. h. wenn 0,5 Raumteile Sesamöl mit 99,5 Raumteilen eines nicht reagierenden Öls oder Fetts mit 100 Raumteilen rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und einigen Tropfen einer zweiprozentigen alkoholischen Lösung von Furfurol versetzt werden, so muß die unter der Ölschicht sich absetzende Salzsäure eine deutliche Rotfärbung annehmen. Dieselbe Reaktion zeigt dann die nach Vorschrift mit Sesamöl versetzte Margarine, d. h. jede in erlaubter Weise in den Verkehr gebrachte Kunstbutter.

Das zu dieser Reaktion dienende Furfurol muß farblos sein (Reichsgesetzblatt 30, 1897).

Dadurch ist es nicht bloß dem Chemiker, sondern jedem, der sich dieses Reagens besorgt, leicht gemacht, sich Überzeugung zu verschaffen, ob natürliche Butter oder das Ersatzmittel vorliegt. Weiter ist nichts

erforderlich; im übrigen muß jeder wissen, welches von beiden Nahrungsmitteln er für seine Zwecke nehmen und benutzen will.

Damit also ist ein Beispiel der Benutzung von Fetten als Nahrungsmittel gegeben mit Hinweis auf alle dabei in Betracht kommenden Rücksichten.

2. Fette und Öle dienen als Lösungsmittel für ätherische Öle der Blumen.

Als »enfleurage« bezeichnet man das Verfahren, welches seit langer Zeit namentlich im südlichen Frankreich, in Grasse, befolgt wird, und von dem neuerdings nachgewiesen ist, daß es nicht durch Extraktionsverfahren ersetzt werden kann, weil manche Blumen ihr ätherisches Öl während der ganzen Blütezeit langsam entwickeln, so daß zu einer gewissen Zeit durch ein Extraktionsmittel nur ein Zehntel dessen abgegeben wird, was man durch »enfleurage« in folgender Weise gewinnt.

Die Blumen werden, nachdem man sie von den Stengeln usw. befreit hat, auf dünne Schichten eines sehr reinen, aber festen Ochsenfettes gelegt. Die Fettschicht ist auf Glasplatten aufgeschmolzen, welche in hölzernen Rahmen befestigt sind.

Diese setzt man übereinander in luftdicht zu verschließende Kasten ein und läßt stehen, bis die Blumen völlig abgeblüht sind. So nimmt das Fett die Gesamtmenge des in der Blütezeit entstehenden ätherischen Öles auf. Es wird nachher in großen Rührapparaten mit Alkohol behandelt, so daß alkoholische Lösungen der ätherischen Öle entstehen. Diese enthalten die wohlriechenden Stoffe der Veilchen, der Orangeblüten, des Geraniums usw.

Die so erhaltenen, für Seifenfabrikation, Parfümerie usw. wichtigen Produkte spielen unter den »Riechstoffen« eine große Rolle. Darauf wird später zurückgekommen.

Hier ist nur die Lösungsfähigkeit der Fette und Öle zu bemerken, weil deren Benutzung den erwähnten Vorzug vor Extraktionsverfahren hat, welche die Blume alsbald töten, also den Prozeß der Entwicklung der Riechstoffe unterbrechen.

3. Verwendung als Schmieröle finden alle nicht trocknenden Öle und viele Fette.

Das feinste Schmieröl ist das für Uhren; jede andere Maschine verlangt ein entsprechendes. Dabei kommen viel Gemenge mit Kohlenwasserstoffen in Anwendung und sind die letzteren allein zulässig, wo Verseifung der Glyzeride durch heißes Wasser oder Dampf eintreten kann, z. B. auf Schiffen, wo die Kondensation des Maschinendampfs vorgenommen wird, um Speisewasser für die Kessel zu erhalten. Dies schließt aber im allgemeinen die Fette und Öle nicht aus.

4. Verwendung zum Fixieren von Farben. In dieser sehr umfangreichen und verschiedenartigen Benutzung kommen die trocknenden Öle und zwar nur diese zur Geltung. Als das sprechendste Beispiel sei die Verwendung gewöhnlichster und verbreitetster Art, diejenige in der Buchdruckerei und Lithographie, vorangestellt.

Die Ölfarbe, welche zum Druck von Büchern, Lithographien, Kupferstichen Anwendung findet, ist nichts als ein schnell trocknendes Öl, z. B. Leinöl, das mit Ruß oder Kohle für schwarzen Druck, mit Zinnober und anderen dauerhaften Farbstoffen für Buntdruck vermengt worden ist.

Gewöhnliche Buchdruckerschwärze z. B. besteht zu $^5/_6$ aus Leinöl.

Was die bunten Farben betrifft, so ist dies ein großes Verwendungsgebiet für die Mineralfarbstoffe; denn die organischen Farbstoffe machen den Prozeß des Trocknens meist nicht ohne Veränderung mit, wie an dem Beispiel des Indigos gezeigt wurde. Dieser Prozeß ist ja eine Oxydation.

Die Erscheinung des »Trocknens« dieser Farben auf dem Papier derart, daß man bald nachher die Blätter zusammenlegen kann, ohne daß sie »kleben«, ist so gewöhnlich, daß man kaum mehr darauf achtet. Man würde aber diese nützlichen Betriebe in die größte Verlegenheit setzen, wenn man kein geeignetes »trocknendes« Öl liefern könnte. Als etwas ebenso Unentbehrliches kommt das Verhalten der trocknenden Öle in Betracht bei der Befestigung von Farbstoffen auf Holz, Eisen, Leinwand usw., also bei Anstrich, Ölmalerei und dergl.

In allen diesen Fällen trägt man mit dem Pinsel eine ölige Farbmasse auf und hält es für selbstverständlich, daß diese Masse nach einiger Zeit trocken ist. In der Tat erfolgt dies, weil als Bindemittel für die Farben Glyzeride der wasserstoffärmsten Säuren, z. B. der Leinölsäure, verwendet werden, und weil diese durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in feste Massen übergehen.

Dabei kann man die Frage aufwerfen, ob denn im Altertum, welches uns doch auch Malereien und Anstriche überliefert hat, dieses Verhalten des Leinöls schon bekannt war und benutzt wurde.

Die Antwort ist: Nein. Die Malerei der Alten kam anders zustande. Sie rieben ihre Farben mit Wachs an, welches durch Olivenöl etwas weicher gemacht worden war, und brannten diese Farben ein, indem sie ein mit glühenden Holzkohlen gefülltes Gefäß davor hielten »ut peraequetur«, daß es gleichmäßig wurde[1]). Daher die Bezeichnung: »enkaustische Malerei«.

---

[1]) Vgl. G. Ebers: »Eine Galerie antiker Porträts (München 1888) 35.

Wir dagegen sind imstande, die Eigenschaft des Leinöls, zu trocknen, bedeutend zu erhöhen und unterscheiden die so zubereiteten, schnell trocknenden Öle als etwas Besonderes, als Ölfirnis. Dazu ist schließlich noch folgendes zu bemerken.

Die Oxydation der Glyzeride der Leinölsäure schreitet um so schneller fort, je stärker sie eingeleitet wurde. Man kann sie einleiten wenn man die Öle für sich allein stark erhitzt, noch besser, wenn man dabei oxydierende Mittel zu Hilfe nimmt.

In diesem Sinne ist es seit langer Zeit üblich, Sikkative, d. h. Trockenmittel anzuwenden, also mit Blei- oder Manganverbindungen zu kochen, um daraus schnell trocknende Produkte, sogenannte »Firnisse«, zu bereiten. Jetzt stellt man für diesen Zweck Manganoxyde und daraus Manganpräparate, welche Borsäure, Harzsäure, Leinölsäure und Kohlensäure in bestimmten Verhältnissen enthalten, dar. Man kocht das Leinöl mit diesen Präparaten kürzere oder längere Zeit und stellt alle Abstufungen schnell trocknender Öle bis zu zähflüssigen Firnissen, die in kürzester Zeit ihre Klebrigkeit an der Luft verlieren, dar.

Diese Präparate wirken aber nur richtig, wenn sie in dem Leinöl gelöst und gleichmäßig verteilt sind. Wir kommen also auch hier auf das Lösungsvermögen zurück. Die Glyzeride der Leinölsäure lösen die in Betracht kommenden Salze, und zwar bei Temperaturen, die nicht zu Zersetzungen führen.

Zum Beispiel wird ein richtig hergestelltes harzsaures Mangan in 2—3 Teilen Leinöl schon bei 120—150° gelöst, so daß das Präparat auch in der Kälte klar und flüssig bleibt. Es wird einer größeren Menge Leinöl zugesetzt und bewirkt ein schnelles Trocknen. Man kann im ganzen annehmen, daß die Schnelligkeit der Oxydation der Menge des richtig gelößten Metallsalzes proportional ist.

Gebleicht werden diese schnell trocknenden Öle, die sogenannten Firnisse, da sie durchsichtig bleiben sollen, mit besonderer Sorgfalt, z. B. mit der Uviollampe[1]).

Auch für die Darstellung von Linoleum ist Leinöl in Gebrauch[2]).

5. Fette und Öle dienen ferner für Beleuchtungszwecke.

Zuerst hat man sie vorwiegend als solche verwendet, insofern man Öl in Lampen brannte und feste Leuchtkörper, d. h. Kerzen aus Talg oder Wachs machte.

Davon ist im wesentlichen die Benutzung von Wachs übrig geblieben, da das Rüböl in den Lampen durch die Kohlenwasserstoffe

[1]) Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie Heft 27 S. 1441.

[2]) Vgl. Zeitschrift »Kunststoffe« 1 47 (1911).



des Erdöls verdrängt ist und statt des Talges meistens Stearinsäure für Kerzen verwendet wird.

Da aber Stearinsäure aus Talg hergestellt wird, so bleibt der letztere für Beleuchtung im Gebrauch, auch da, wo man die Talgkerzen verschmäht.

Dies führt auf die ebenso umfangreiche wie ausgebildete Verarbeitung der Fette und Öle, auf

6. Spaltungsprodukte der Fette und Öle.

a) Das älteste und bekannteste Spaltungsprodukt der Fette ist die Seife. Sie wird zuerst bestimmt von Plinius erwähnt; er sagt:

Prodest et sapo. Fit ex sebo et cinere[1]). Nützlich ist auch Seife; sie entsteht aus Fett und Asche.

Danach ist die Holzasche, welche Alkali enthält, das zuerst benutzte Verseifungsmittel.

Plinius erwähnt, daß die Seife zuerst bei Galliern und Germanen gebraucht wurde, als ein Mittel, die Haare zu verschönern. Wahrscheinlich wurde also die Seife nach Rom eingeführt, als das rotgelbe Haar der Germanen Mode wurde, das auch jetzt noch durch Einwirkung von Alkali auf dunkler gefärbtes Haar entsteht.

Dieser uralte Spaltungsprozeß der Glyzeride hat nun im Laufe der Zeit sehr verschiedene Formen angenommen. Man nennt ihn aber noch gewöhnlich »Verseifung«, weil fettsaure Salze der Alkalien entstehen, die als Seifen allgemein im Gebrauch sind. Stellt man die Gleichung mit einem sehr verbreiteten, häufig erwähnten Fett, dem Palmitin, auf, so hat man:

$$\underset{\text{Palmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Natron}}{3\,Na(OH)} = \underset{\text{Natriumpalmitat}}{3\,C_{16}H_{31}O_2Na} + \underset{\text{Glyzerin.}}{C_3H_5(OH)_3}$$

Der Vorgang findet langsam statt. Die Beendigung ist daran zu erkennen, daß alles in Lösung geht. Denn bei der erforderlichen Temperatur ist sowohl Natriumpalmitat löslich in Wasser, als Glyzerin.

Beim Erkalten freilich wird das Natriumpalmitat fest, und damit erstarrt die ganze Masse, wenn nicht das Glyzerin besonders entfernt wird, zu einer festen »Seife«.

Das gelöste Palmitat und überhaupt die fettsauren Salze sind durch Mineralsäuren leicht zu zerlegen:

$$\underset{\text{Natriumpalmitat}}{C_{16}H_{31}O_2Na} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Kochsalz.}}{NaCl}$$

Die Palmitinsäure ist im Wasser schwer löslich. Danach gibt es drei näher zu besprechende Produkte: Seifen, Glyzerin und Fettsäuren, welche alle in der Technik große Rollen spielen.

[1]) Vgl. H. E. Roscoe u. C. Schorlemmer, Anorganische Chemie I (Braunschweig 1895) 617.

Die allgemeine Bezeichnung »Seifen« umfaßt alle derartigen Verbindungen. Im engeren Sinne gilt sie für die Natrium- und Kaliumsalze der Ölsäure, Leinölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Diese haben folgende wesentliche Eigenschaften:

Die Natriumsalze sind im trockenen Zustande fest und großenteils kristallisierbar, z. B. Natriumstearat.

Die Kaliumsalze dagegen sind hygroskopisch, bleiben als schleimige, klebrige Verbindungen zurück und gelatinieren wieder an der Luft, wenn sie scharf getrocknet wurden; sie bilden »Schmierseifen«.

Damit ist ein entsprechender Unterschied der Löslichkeit verbunden. Diese hängt natürlich auch von der Säure ab, und zwar sind die Oleate am leichtesten, die Stearate am schwersten löslich; in runden Zahlen:

Ein Teil Kaliumoleat ist löslich in vier Teilen Wasser,

ein Teil Natriumstearat ist löslich in zwanzig Teilen Wasser.

Dazwischen liegen als gewöhnlich vorkommende und meist benutzte Produkte viele Gemenge; ja man kann sagen, daß ganz reine, einzelne Salze niemals benutzt werden.

Der Unterschied in der Löslichkeit genügt für Umsetzungen, z. B. hat man:

$$\underset{\text{Kaliumpalmitat}}{C_{16}H_{31}KO_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\substack{\text{Natriumpalmitat} \\ \text{(schwerlösliche Ausscheidung)}}}{C_{16}H_{31}NaO_2} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{KCl}$$

Auch das in etwa zwanzig Teilen Wasser gelöste Natriumstearat und überhaupt die Natriumseifen werden durch das bedeutend leichter lösliche Chlornatrium aus der Lösung verdrängt. Dies findet in der Praxis viel Anwendung und ist bekannt unter der Bezeichnung »Aussalzen«, als Trennung von Glyzerin.

Der weitere Begriff »Seifen« umfaßt auch schwer lösliche und unlösliche Salze; z. B. sind diejenigen des Calciums so schwer löslich, daß sie ausfallen, wenn Chlorcalcium mit Natriumstearat zusammengebracht wird.

$$\underset{\text{Natriumstearat}}{2\,NaC_{18}H_{35}O_2} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} = \underset{\substack{\text{schwerlösliches} \\ \text{Calciumstearat}}}{Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2\,NaCl}$$

Aus diesem Grunde wird Wasser, welches Kalksalze enthält, »hart« genannt; die relative Härte des Wassers mißt man mit Seifenlösung. Hartes Wasser ist für Reinigungsbetriebe schlecht zu gebrauchen, weil es die Wirkung der Seife schwächt.

Nehmen wir an, ein Gebrauchswasser enthalte so viel Kalksalze, wie 20 deutschen Härtegraden entsprechen. Dann wird dadurch im Liter die Wirkung von 2,4 g, also im Kubikmeter die Wirkung von 2,4 kg Seife aufgehoben. Außerdem bilden sich unlösliche Kalk-



verbindungen, welche die zu reinigenden Textilstoffe schädigen, indem sie sich zwischen den Fasern ablagern.

Die Wirkung der Seifen beruht im wesentlichen darauf, daß die Alkalisalze der Fettsäuren in dünner Lösung zerfallen, so daß Alkali frei wird. Verdünnt man eine konzentrierte Seifenlösung mit viel Wasser, so tritt Trübung ein durch Bildung eines sauren Salzes und durch Freiwerden von Alkaliionen und stark basischen Salzen. Die letzteren sind es dann, welche Fett und Schmutz ablösen, ohne in dieser Verdünnung unsere Haut oder die zu reinigenden Gewebe, Wollvliese usw. anzugreifen. Zugleich hüllen die fettsauren Salze die abgelösten Fett- und Schmutzteile ein, so daß sie sich nicht von neuem auf der Faser niederschlagen können.

Zu der Darstellung der löslichen Seifen können alle Glyzeride dienen. Hauptsächlich verwenden wir von den inländischen Rohstoffen Leinöl und Talg; außerdem aber viele ausländische Rohstoffe: Baumwollsamenöl, Palmkernöl, Kokosnußöl und Palmöl.

Die Alkalien werden in Lösungen verschiedener Stärke benutzt, und zwar so, daß man mit dünner Lauge anfängt, um mit solcher von 18—20% fertig zu machen. Die Temperatur ist verschieden, je nach dem Glyzerid. Leinöl und ähnliche Öle verseifen sich schon bei 80°; von den festen Fetten ist das Kokosnußöl, wie erwähnt, so leicht verseifbar, daß auch Gemenge desselben mit Palmöl bei 80° zu zersetzen sind. Man nennt dies die kalte Verseifung, sofern eben nicht gekocht wird. Talg allein und andere Fette müssen stark mit der Lauge gekocht werden, und zwar etwa fünf Stunden lang.

Schon bei diesem Prozesse, also im ersten Stadium der Fabrikation, ist es nun üblich geworden, Zusätze zu den erwähnten Materialien zu machen, welche mehr das Aussehen als die Güte der Produkte zu erhöhen geeignet sind. Dies sind besonders Fichtenharz und Kolophonium.

Das Kolophonium enthält Abietinsäure oder Sapinsäure, eine gut zu reinigende Säure der Formel $C_{20}H_{80}O_2$.

Andere Harze enthalten oder bilden beim Kochen mit Alkalien Säuren, welche als Salze in Lösung gehen und beim Erkalten leicht fest und trocken werden. Der Zusatz solcher Stoffe bei dem Prozesse der Fettzersetzung hat daher die Folge, daß die Produkte fettsäurehaltiger erscheinen, als sie sind. Bei Verwendung geringwertiger, niedrig schmelzender Fette wird häufig bis zu einem Dritteil Harz während des Siedeprozesses zugegeben und dadurch eine Härte der Produkte erzielt, welche sich bei näherer Untersuchung als eine Täuschung erweist.

Im übrigen hat man in der Regel folgende Behandlung der durch

Verseifen bei 80° C. oder durch anhaltendes Kochen erzielten Lösung.

Solche Seifenlösung erstarrt beim Erkalten und schließt alle fremden Bestandteile, insbesondere das Glyzerin, ein, obwohl die Masse weich bleibt. Sind bei der Verseifung keine Zusätze von Harz gemacht, so ist dieses erstarrende Produkt zu weich, um als solches gebraucht zu werden.

Auch hat das Glyzerin einen solchen Wert bekommen, daß man meistens dieses Produktes wegen die Seife von der Glyzerinlauge trennt. Dazu dient der erwähnte Prozeß des »Aussalzens«, d. h. des Ausscheidens durch Kochsalz.

Wenn der Lösung der Seife Kochsalz zugesetzt wird, erhält man sogenannte Kernseife, ein festes, kristallinisches Produkt, welches weiter zu verarbeiten ist; daneben entsteht die »Unterlauge« der Seifensieder als Material für Glyzerindarstellung.

Beim Zusatz von Chlornatrium entstehen, wie erörtert, unter allen Umständen Natronseifen. Das Aussalzen ist also nicht anzuwenden, wenn man leicht lösliche Kaliseifen herstellen will. Diese werden durch Eindampfen auf die erforderliche Konsistenz gebracht, schließen das Glyzerin ein und bleiben weich.

Die Kernseife, d. h. Natronseife, wird wieder gelöst, und zwar zuweilen in Spiritus, meist in wenig Wasser. Aus der Spirituslösung erhält man gelatinierende Produkte durch Verdunsten, transparente beim vorsichtigen Abdestillieren eines Teiles des Alkohols.

Die wässerige Lösung wird so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten erstarrt. Da letzteres langsam stattfindet, so lassen sich dabei in beliebiger Menge zusetzen: Riechstoffe, Farbstoffe, Mineralöle, auch Glyzerin usw. in bestimmtem geringen Verhältnis.

Von diesen Zusätzen ist noch einer besonders zu kennzeichnen; derjenige von Wasserglas. Wasserglas nennt man die Alkalisalze der Kieselsäure, und diese verhalten sich gegen Wasser ebenso wie die Seifen. Sie geben Alkali frei und bilden saure Salze.

Dieser Umstand hat den Versuch angeregt, die Seifen durch Wasserglas zu verdrängen. Nachdem sich dies wegen des abweichenden Verhaltens, namentlich der zu harten Eigenschaften der Silikate als untunlich erwiesen hat, ist ein Mittelding für manche Zwecke in Gebrauch gekommen, die sogenannte Wasserglaskomposition, d. h. eine Kaliumsilikat enthaltende Ölseife.

Indessen sind die starken Zusätze, welche den Seifen lediglich zur Vermehrung der Härte oder des Gewichts gegeben werden, als ein Mißbrauch zu bezeichnen. Die Vermehrung ist auffallend.

Während z. B. 100 Teile Palmitin, $(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5$ tatsächlich nur 103 Teile palmitinsaures Natrium, entsprechend der Formel $C_{16}H_{31}O_2Na$ liefern, also kaum eine Gewichtsvermehrung erfahren, ist es gar nichts Ungewöhnliches, daß aus 100 Teilen Fett 250—300 Teile Seife mit Hilfe von Borax und allerlei Zusätzen hergestellt werden.

Wesentlich ist deshalb die Wertbestimmung der Seifen. Der Wert einer Seife hängt in erster Linie von der Menge der an Alkali gebundenen Fettsäure ab. Obwohl daher nebenhergehende Bestimmungen den Wassergehalt, das freie Alkali, die Menge und die Art der Zusätze betreffen, liegt der Hauptwert in der Feststellung der an Alkali gebundenen Fettsäure. Diese stellt man fest, indem man aus der wäßrigen Lösung durch Schwefelsäure fällt, die Fettsäure durch Lösen in Petroleumäther von anderen Säuren trennt und ihre Menge ermittelt.

Bei großem Verbrauch, wie er namentlich in der Textilindustrie stattfindet, ist außer dieser, regelmäßig auszuführenden Bestimmung noch etwas üblich. Die Ermittlung der »Härte des Wassers« ist von Bedeutung, weil durch die Kalksalze eine entsprechende Menge von Seife unbrauchbar gemacht wird. Also sind Seifenuntersuchung und Härtebestimmung nebeneinander in Gebrauch.

Es folgen nun b) die freien Fettsäuren.

Wenn man den für Kerzen gebrauchten Stoff mit dem Worte »Stearin« bezeichnet, so ist das, streng genommen, nicht richtig. Denn heutzutage wird selten noch der Talg, d. h. das Gemenge der hauptsächlich aus Stearin bestehenden Glyzeride verwendet. Meistens hat man es mit freien Fettsäuren und zwar mit einem Gemenge, in dem die Stearinsäure überwiegt, zu tun. Zu deren Herstellung braucht man allerdings Talg; aber nicht nur dieses stearinreiche Fett, sondern meistens auch Palmöl usw. aus gleich anzugebenden Gründen.

Zunächst ist klarzustellen, weshalb man von den früher allgemein benutzten Glyzeriden übergegangen ist auf die durch besondere Verfahren daraus abzuscheidenden Säuren. Die Gründe ergeben sich aus folgenden

Eigenschaften der Palmitinsäure und Stearinsäure.

Diese Säuren gleichen ihren Glyzeriden, dem Palmitin und Stearin, insofern sie unlöslich in Wasser sind, leicht schmelzen und wieder fest werden.

Auch sind sie reich an Kohlenstoff und brennen mit leuchtender Flamme, ebenso wie die Glyzeride, nicht als solche, sondern an den Kapillarröhren des Dochtes.

Der erste, für die Benutzung wesentliche Unterschied liegt darin, daß ihr Schmelzpunkt höher ist als derjenige der Glyzeride.

Schon bei den Eigenschaften der Naturfette ist erwähnt worden, daß diese durch jede, auch die von selbst eintretende Hydrolyse trockener und härter werden. Jetzt ist dieser für die Praxis wichtige Unterschied mit Zahlen zu belegen und zwar ergibt sich folgendes:

Der Schmelzpunkt von

Palmitin ist 46°, Palmitinsäure ist 62°,
Stearin « 55°, Stearinsäure « 69;2°.

Deshalb liefern die Säuren festere, nicht so leicht erweichende, sich biegende, die Form verlierende Kerzen. Sie sind bessere Kerzenstoffe.

Das gleiche Verhältnis der freien Säuren zu ihren Glyzeriden liegt auch bei den Ölen vor; man braucht keine Zahlen anzuführen, sondern erkennt es durch den Augenschein. Die aus Ölen, wie Leinöl und Baumwollsamenöl, abgeschiedenen Säuren sind fest. Auch dies kommt in Betracht.

Also ist ein erster, für die ganze Gruppe und für ihre Benutzung wesentlicher Unterschied festzuhalten: die freien Säuren haben höhere Schmelzpunkte als die Glyzeride.

Der zweite Grund, weshalb man die Säuren aus den Glyzeriden abscheidet, liegt darin, daß z. B. Palmitinsäure höhere Leuchtkraft besitzt als Palmitin, wenn man alles auf die gleiche Gewichtsmenge bezieht. Auch das ist noch zahlenmäßig zu belegen, wenn alles klargestellt ist.

Diesen entscheidenden Vorzügen gegenüber ist freilich zu erwähnen, daß bei der Herstellung der freien Säuren aus den Glyzeriden eine Verminderung der Menge fester Substanz eintritt.

Theoretisch ist diese Verminderung unbedeutend, z. B. ist:

$$\underbrace{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5}_{\text{Tripalmitin}} = C_{51}H_{98}O_6.$$

Nach Verlust von C_3H_2 hat man:

$$3\,C_{16}H_{32}O_2 = C_{48}H_{96}O_2.$$

Aus 100 Teilen Palmitin entstehen 94,8 Teile Palmitinsäure,
« 100 « Stearin « 95,7 « Stearinsäure.

Im praktischen Betriebe wird natürlich der Verlust jedesmal größer. Die erwähnten Vorzüge sind aber ausschlaggebend; sie haben sogar dazu geführt, recht umständliche Verfahren und Apparate für die Herstellung der Fettsäuren in allgemeine Benutzung zu bringen; um so mehr als die Gewinnung von Glyzerin zu den wachsenden Bedürfnissen gehört.

Darstellung der Fettsäuren.

Da es sich für Kerzen um die Darstellung hochschmelzender Produkte handelt, sind natürlich diejenigen Glyzeride, welche vor-

wiegend Palmitinsäure und Stearinsäure enthalten, nämlich Talg und Palmöl, die besten Rohstoffe der Kerzenfabrikation. Da aber auch aus weicheren Glyzeriden harte Säuren zu erhalten sind, wie das Verhältnis von Ölen zu ihren Säuren ergibt, so liegt nicht selten die Aufgabe vor, Nebenprodukte jeder Art in diesem Sinne nutzbar zu machen. Damit hängen verschiedene Verfahren zusammen.

Zunächst kann man in diesem Betriebe nicht mit Alkalien arbeiten; denn man würde erstens aussalzen müssen, um vom Glyzerin zu trennen, welches ja natürlich alles weich und niedrigschmelzend macht, und außerdem durch das Ausfällen der Fettsäuren die gesamte Menge des Alkalis in eine unbenutzbare, dünne, unreine Lösung von Chlornatrium und Natriumsulfat verwandeln. Man erhielte also wertlose, schwer zu beseitigende Nebenprodukte.

Deshalb spaltet man die Fette für diesen Zweck in anderer Weise, und zwar:

I. mit Kalk zu harter Kalkseife oder mit Magnesia zu Magnesiaseife,
II. mit Schwefelsäure,
III. mit Wasserdampf unter Hochdruck.

Wenn endlich der Zweck hauptsächlich darin besteht, gutes Glyzerin zu erhalten, so hat noch ein anderes Verfahren seine Vorzüge, nämlich

IV. Spaltung der Fette durch Enzyme.

I. Verseifung mit Kalk oder Magnesia.

Die schwerlösliche Seife, die dann weiter zu zerlegen ist, wird in folgender Weise hergestellt. Die Fette, also z. B. Talg und Palmöl, werden in großen Gefäßen mit Wasser durch Dampf geschmolzen, z. B.

500 kg Talg mit 800 l Wasser;

dann wird allmählich Kalk (70 kg CaO = 14 % vom Gewicht des Talges) in Form von Kalkmilch (600 l) zugegeben.

Nach sechs- bis achtstündigem Erhitzen ist die Bildung der Kalkseife erfolgt; diese ist sehr schwer löslich und daher leicht von der Glyzerinlösung zu trennen. Man braucht also nicht auszusalzen. Nachher bilden sich, wenn man Schwefelsäure verwendet, zwei unlösliche Produkte nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumpalmitat}}{Ca(C_{16}H_{31}O_2)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{2\,C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Calciumsulfat.}}{CaSO_4}$$

Auch diese sind leicht zu trennen, weil die Fettsäuren auf Wasser schwimmen und Calciumsulfat in Form von Gips niedersinkt.

Die Zersetzung wird in warmem Wasser vorgenommen und Schwefelsäure in berechneter Menge, auf 12° Bé verdünnt, zugegeben. Nachher läßt man ruhen und zieht die geschmolzenen Fettsäuren oben ab.

Mit dem entstandenen Gips ist aber nichts zu machen. Er bildet, indem er sich zentnerweise ansammelt, eine Belästigung der Fabriken, welche dazu geführt hat, statt des Kalks zuweilen Magnesia anzuwenden.

Damit verläuft der Prozeß ebenso; das Magnesiumsulfat ist aber löslich und kann daher abgelassen werden, ohne solche Last zu verursachen. Dabei entscheiden Kosten und Örtlichkeit.

Findet sich irgendeine Verwendung für Gips, so kann bei dem Kalkverfahren geblieben werden. Ist die Möglichkeit des Ablassens von Magnesiumsulfat gegeben, so ist Magnesia, wo sie gerade zur Verfügung steht, vorzuziehen.

Im ganzen liefern die Verseifungen mit Kalk und Magnesia die besten, d. h. die höchstschmelzenden Produkte, weil nur geringe Wärme angewendet wird und keine eingreifenderen Zersetzungen stattfinden.

Doch sind daneben andere Methoden der Fettsäuredarstellung in Gebrauch und zwar:

II. Spaltung durch Schwefelsäure.

Bei der ersten Benutzung der Schwefelsäure in dem Betriebe der Läuterung von Ölen wurde hervorgehoben, daß die Menge, die man verwendet, streng zu begrenzen ist.

Wenn man Schwefelsäure in größerer Menge mit Öl zusammenbringt, tritt eine starke Temperaturerhöhung ein, und wenn man nicht kühlt, entweicht Schwefeldioxyd. Ebenso wirkt Schwefelsäure auf feste Fette und zwar theoretisch nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Palmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,SO_4H_2} = \underset{\text{Sulfofettsäure}}{3\,C_{16}H_{31}O_2 \cdot SO_3H} +$$

$$\underset{\text{Glyzerinschwefelsäure}}{C_3H_5(OH)_2SO_4H} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Es liegt also eine Spaltung vor, die man nicht mehr als Verseifung bezeichnen kann; denn Seifen, d. h. Salze der Fettsäuren, spielen dabei keine Rolle. Was hier entsteht, sind die sogenannten Fremyschen Säuren. Die beiden Produkte werden durch Wasser bei gelinder Wärme zerlegt; insbesondere die Sulfofettsäure, indem Fettsäure entsteht:

$$\underset{\text{Sulfopalmitinsäure}}{C_{16}H_{31}O_2 \cdot SO_3H} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

In Wirklichkeit verläuft die Spaltung nicht so einfach, wie die Gleichung angibt. Bei gewöhnlicher Temperatur, durch starke Schwefelsäure (nach der Gleichung) eingeleitet, geht die Zersetzung sofort weiter, wie die Schwärzung der Masse anzeigt. Bei höherer Temperatur braucht man viel weniger Schwefelsäure, als die Gleichung angibt, um volle Zersetzung zustande zu bringen. Aber auch dann geht der Prozeß nicht ohne Nebenerscheinungen, welche durch Entwicklung von Schwefel-



dioxyd verraten werden, zu Ende. Die Masse wird schwarz von Zersetzungsprodukten.

Deshalb setzt man keinen guten, reinen Rohstoff, weder Talg, noch Palmöl, der Einwirkung von Schwefelsäure aus. Es gibt aber viele geringere Rohstoffe und viele Nebenprodukte von anderer Benutzung der Fette. Für diese eignet sich ein solches Verfahren, bei dem allerdings ein Teil zerstört wird, aber doch ein wesentliches Ergebnis zu erzielen ist.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die vorhandenen Glyzeride der Ölsäure hat noch einen besonderen und zwar einen günstigen Erfolg, weil die entstehende Sulfosäure beim Kochen mit Wasser ein festes Produkt, das hauptsächlich aus Oxystearinsäure besteht, liefert.

Diese oxydierende Wirkung der Schwefelsäure kommt häufig in Betracht.

Das Gesamtergebnis der Schwefelsäureverseifung ist daher eine größere Ausbeute an festen, für Kerzen brauchbaren Fettsäuren. Natürlich kommt es dabei wieder sehr auf die von der Beschaffenheit des Materials abhängigen Bedingungen an: Menge der Schwefelsäure, Temperatur usw. sind wesentlich.

Es zeigt sich jedoch im allgemeinen, daß die Fettsäuren beständiger sind als Glyzerin. Letzteres ist bei dieser Spaltung kaum zu gewinnen.

Die Fettsäuren resultieren am besten bei Destillation mit Wasserdampf.

Danach gestaltet sich das Verfahren in der Praxis wie folgt. Man schmilzt die zu spaltenden, gewöhnlich sehr unreinen Fettprodukte, läßt absitzen und zieht die klare Masse ab. Dann werden 6—12 %, also durchschnittlich 9 % schwacher Schwefelsäure von 50° Bé bei 100—115° C. — selten bei höheren Temperaturen — zugefügt, indem man für innige Vermischung sorgt. Dafür hat man besondere Apparate, in welchen man das geschmolzene Fett von unten in die Schwefelsäure einführt, aufsteigen läßt und dann wieder zurückpumpt. Die Masse bläht sich stark auf und entwickelt etwas schweflige Säure.

Auch kann man das Fett zunächst mit viel Schwefelsäure bei niederer Temperatur versetzen — man nennt dies »Anätzen« — und nachher den Überschuß der Schwefelsäure abwaschen.

Immer folgt als zweiter Prozeß derjenige der Behandlung mit Wasser, wobei freie Fettsäure nach der angeführten Gleichung entsteht. Nachdem die Masse abgekühlt ist, vermischt man mit Wasser und erwärmt durch Dampf auf 100°. Dadurch werden die Sulfosäuren zerlegt, so daß die freien Fettsäuren obenauf schwimmen. Das Ganze ist auf vorstehender Figur 112 zu erkennen. Natürlich sind die Produkte

sehr unrein. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser werden lösliche Nebenstoffe entfernt. Die Hauptsache aber — das, worauf der Wert dieses Verfahrens beruht — ist die Destillation der freien Fettsäuren.

Diese, eine Destillation durch überhitzten Wasserdampf, hat folgende Eigentümlichkeiten.

Man stellt heißen, trockenen Dampf her, indem man gewöhnlichen Wasserdampf durch glühende Röhren leitet. Dadurch werden die mitgerissenen Tröpfchen von Wasser, welche unter gewöhnlichen Umständen so zahlreich sind, daß sie dem Dampf das Aussehen eines Nebels geben, erst in richtigen Dampf verwandelt und das Ganze

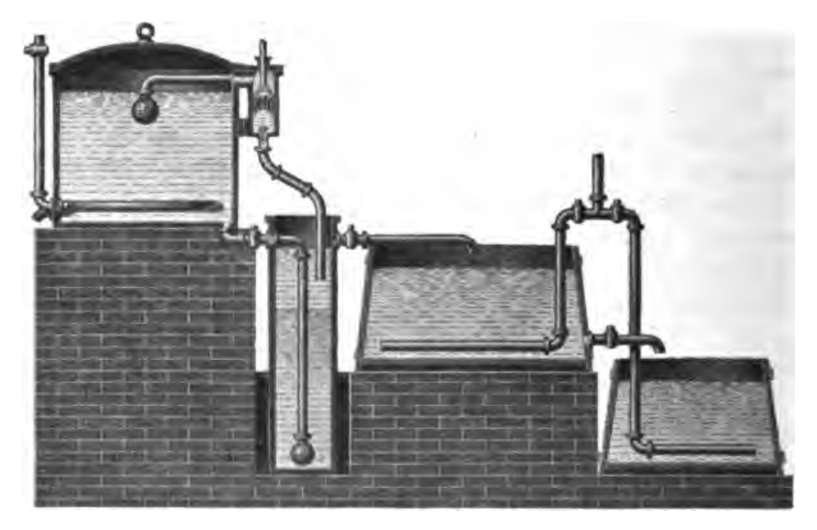


Fig. 112. Fettspaltung durch Schwefelsäure.

z. B. auf 250—300° gebracht. Reguliervorrichtung beim Glühen der Rohre und Sicherheitsventil sind bei Benutzung solchen Dampfes wesentlich.

Wenn solcher Dampf in die Fettmasse eintreten soll, muß die letztere nicht nur ganz flüssig, sondern außerdem auf 250—300° vorgewärmt sein. Alsdann tritt bald die Destillation der Fettsäuren mit dem Dampf ein.

Für sich allein siedet z. B. Palmitinsäure erst bei 340°; mit dem heißen Dampf aber viel niedriger.

In den Vorlagen bilden sich bald zwei Schichten.

Diese sowie die Kühlvorrichtungen, sind gewöhnlicher Art. Ein Beispiel von solchen Einrichtungen gibt die Figur 113. Die eisernen

Rohre (links auf der Zeichnung) liegen unmittelbar im Feuer. Die Feuerung bringt den Dampf auf 250—300°.

Dieselbe Feuerung heizt durch ihre abziehenden Gase die Blase, welche Fett enthält. Damit beides im richtigen Verhältnis bleibt, ist Regulierung angeordnet.

Die Destillationsblase wird von dem oberhalb befindlichen Behälter aus nach Bedürfnis mit Fett versehen und gibt die Destillationsprodukte, im wesentlichen freie Fettsäuren, an einen Kühlapparat gewöhnlicher Art (weite Röhren) ab.

Das so erhaltene Produkt steht in der Regel hinter dem durch Kalkverseifung erhaltenen zurück. Es ist in der Regel ungleich im

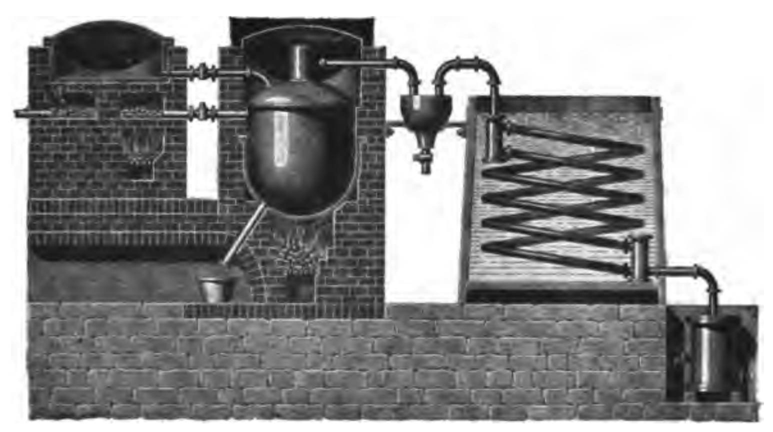


Fig. 113. Destillation von Fettsäuren.

Schmelzpunkte, und zwar auch dann, wenn man von gleichmäßig beschaffenem Rohstoffe ausgegangen ist. Aus reinem Palmöl erhält man z. B. Fettsäuren, deren Schmelzpunkt je nach der Operation bei 54,5°, 52°, 48°, 46° oder 44—39,5° C liegt.

Deshalb ist für gute, gleichmäßige Rohstoffe das Kalk- oder Magnesiaverfahren vorzuziehen. Geringe, ungleichmäßige Fette aber geben bei der Verseifung mit Schwefelsäure verhältnismäßig gute Produkte, wenn man durch Fraktionierung trennt.

Wieder anderen Vorzug, namentlich denjenigen der Glyzeringewinnung, hat die nun folgende:

III. Spaltung der Glyzeride durch Wasser allein.

Die Beobachtung, daß man bei der Kalkverseifung und bei der Spaltung durch Schwefelsäure mit weniger Kalk und weniger Schwefel-

säure auskommt, als die angegebenen Gleichungen erfordern, hat seine Erklärung verlangt.

Genauere Beobachtung hat dann ergeben, daß man in der Tat sowohl die Alkalien wie die Säuren bei dieser Reaktion unter die geforderte Menge herabsetzen kann, wenn man stark erwärmt — unter der Voraussetzung, daß immer Wasser, auch bei höherer Temperatur zugegen ist. Dies erinnert an das bei den Eigenschaften der Glyzeride zu Anfang Gesagte.

In der Tat wirkt das Wasser bei höherer Temperatur auf die Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure ebenso ein, wie bei gewöhnlicher Temperatur auf die Glyzeride der Buttersäure in kurzer Zeit, wie auf alle Glyzeride bei langer Dauer.

Wie bei den Eigenschaften hervorgehoben wurde, daß der Talg allmählich hart und trocken wird, wenn Wasser monatelang darauf einwirkt, so kann man Talg in kurzer Zeit durch Wasser zersetzen, wenn man hohe Temperatur anwendet.

Die erforderliche Temperatur liegt aber weit über dem Siedepunkt, so daß man unter Druck arbeiten und den Dampf überhitzen muß. Bei 280—290° tritt ziemlich glatte Spaltung der Glyzeride nach der allgemeinen Gleichung ein:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{3\,C_{16}H_{32}O_2}$$

Bei noch höheren Temperaturen folgen Zersetzungen, die bis zur Bildung von Kohlenwasserstoffen gehen, d. h. Verluste.

Dies erklärt den Vorzug des Arbeitens bei niederer Temperatur. Hier aber ist höhere Temperatur unerläßlich.

Man bringt also die Fette auf 280—290° und leitet Dampf von gleicher Temperatur ein. Bei langsamer Arbeit — 24—36 Stunden dauernd — kann man beide Produkte, Glyzerin und Fettsäure, die letztere hart, spröde und glänzend, gewinnen.

Der Apparat ist dem vorhin beschriebenen ähnlich, aber mehr auf Druck eingerichtet. Er erläutert wieder die Wirkung überhitzten Wasserdampfs.

Diese drei Verfahren der Fettverseifung bzw. Kombinationen derselben liefern die festen Fettsäuren, welche zwar als solche noch keine Kerzenstoffe sind, aber in gleich näher zu beschreibender Weise dazu führen.

IV. Die Fette lassen sich außerdem durch Enzyme spalten, d. h. durch stickstoffhaltige Verbindungen, welche in dem Organismus der Pflanzen und der Tiere eine große Rolle spielen, auch bei der Um-

wandlung der Stärke in Zucker und den Gärungsvorgängen mitwirken; immer in der Weise, daß sie hochmolekulare Verbindungen spalten und einfachere daraus entstehen lassen.

Vorläufig spaltet man die Glyzeride nur selten in dieser Weise, weil man erst ein in diesem Zusammenhange gut wirkendes Enzym gefunden hat und auch nur bestimmte Glyzeride den Betrieb lohnen.

Das Spaltungsmittel ist Rizinussamen oder die vom Auspressen der Hauptmenge des Rizinusöls zurückbleibenden Preßkuchen. Beide enthalten das wirksame Enzym. Die zu benutzenden Fette sind Palmkernöl, Leinöl und Baumwollsamenöl; sie liefern bei der Spaltung allerdings feste, aber doch nicht als hart zu bezeichnende Fettsäuren. Benutzt man den Rizinussamen als Spaltungsmittel, so tritt natürlich die ganze Menge der darin enthaltenen Rizinusölsäure hinzu und macht das Gemenge der freien Fettsäuren sehr weich. Bei Benutzung der Preßkuchen ist dieser Einfluß geringer.

Immerhin ist das ganze Verfahren für die Gewinnung fester Fettsäuren nicht im Betriebe; es ist aber gut für Glyzerin und liefert Fettsäuren für Seife. Der Verlauf ist folgender.

500 kg Palmkernöl werden geschmolzen und nach Abkühlung auf 35° C. mit 50 kg gemahlenem Rizinussamen vermengt. Dazu kommen 300 kg ganz dünner, etwa 0,2 %iger Essigsäure, weil der Vorgang in saurer Lösung besser verläuft. Nach kurzer Zeit kann man sich überzeugen, daß die Spaltung begonnen hat, und nach 24 Stunden sind mindestens 90 % des Glyzerids zerlegt, ohne daß irgendeine Erwärmung nötig ist. Nachher hat man alles Glyzerin in wäßriger Lösung und die Fettsäuren als unlösliche Schicht, so daß die Trennung nur einige Rücksicht auf die Samenrückstände verlangt, aber keine Schwierigkeit macht.

Der Rückblick auf diese im ganzen recht verschiedenen Verfahren der Zerlegung von Glyzeriden läßt keinen Zweifel darüber, daß vorläufig alle nebeneinander ihre Berechtigung haben. Welches derselben anzuwenden ist, hängt einerseits von der Beschaffenheit der Rohstoffe, andererseits von der Verwendung der Produkte ab. Beides also muß man kennen, wenn man bei der Wahl des Verfahrens keinen Fehler begehen will.

Alle so erhaltenen Spaltungsprodukte der Glyzeride bedürfen nun der weiteren Verarbeitung, bevor sie brauchbar sind.

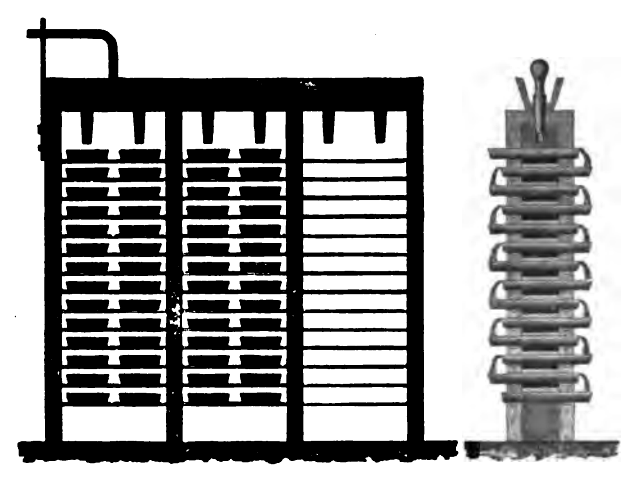
Selbst wenn ein Fett bester und reinster Beschaffenheit mittels Magnesia gespalten wird, entstehen immer mehrere Fettsäuren, darunter flüssige Ölsäure. Deshalb haben diese ersten Produkte einen niedrigen

Schmelzpunkt, z. B. 48 oder 50°; man muß erst daraus die brauchbare Stearinsäure aussondern, welche keinen höheren Schmelzpunkt hat.

Es handelt sich also um Trennungsverfahren. Diese brauchen kein chemisches Individuum, nicht etwa reine Stearinsäure auszusondern; aber sie müssen flüssige und feste Säuren von einander trennen, und zwar in allgemein durchführbarer Weise.

Zur Trennung der flüssigen und festen Säuren gibt es wesentlich drei Verfahren, die alle angewendet werden.

1) Man schmilzt die ganze Masse, läßt bis auf eine mittlere Temperatur abkühlen und erhält längere Zeit bei dieser Temperatur, so daß die festen Säuren auskristallisieren, indem sie nur wenig Ölsäure einschließen. Dieses Verfahren fand schon bei den Glyzeriden,



Figur 114. Tropfapparat für Fettsäuren.

nämlich bei Margarinbutter Erwähnung und vollzieht sich hierbei in folgender Weise: man kühlt das geschmolzene Gemenge langsam auf 25—30° ab und erhält längere Zeit, etwa 24 Stunden, bei dieser Temperatur, so daß ein Teil der Masse körnig erstarrt.

Dann läßt man in Tropfbehälter fließen, und zwar stehen diese Behälter in einem Raume, der die gleiche Temperatur hat. Die Behälter sind mit Ablaufrinnen versehen und so übereinander geordnet, daß die flüssige Masse überläuft und in den tiefer stehenden Behälter abtropft, wenn man von oben nachfließen läßt.

Den Apparat stellt die Figur 114 dar.

Natürlich ist diese Trennung eine unvollkommene; die flüssigsten Gemengteile werden abgesondert, aber die feste Masse ist noch ungleich.

Es ist also klar, daß man mit diesem Verfahren, so unentbehrlich es geworden ist, nicht bis zur Fertigstellung kommt.

2) Man braucht ein zweites Trennungsverfahren, welches besteht im Abpressen der flüssigeren Gemengteile von den festeren. Dieses zweite läßt sich wiederholen, solange eben »Ölsäure«, d. h. flüssige Beimengungen, ohne Schaden des Ganzen zu entfernen sind.

Dieses Pressen geschieht zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und sodann bei etwa 35 oder 40°. Jedesmal wird starker Druck angewendet.

Wollte man gleich warm pressen, so würde die ablaufende Ölsäure viel Stearinsäure mitnehmen; es ist also wesentlich, die Temperatur richtig zu regeln und allmählich zu steigern.

Dazu dienen hohle Platten, die durch warmes Wasser auf beliebige Temperaturen zu bringen sind. Hier also liegt die Hauptbenutzung der »Warmpressen« vor.

3. Das dritte Trennungsverfahren ist die fraktionierte Destillation der Fettsäuren. Am besten geschieht dies unter vermindertem Druck, mit Anwendung der Luftpumpe. Man braucht demnach verwickelte Apparate und hat überdies nicht unbedeutende Verluste.

Die ersten beiden Verfahren sind entschieden vorzuziehen, so lange es sich um gute Produkte handelt. Bei Abfallfetten und Nebenprodukten ist aber, wie schon angegeben, Destillation dasjenige Mittel, welches überhaupt am meisten Erfolg hat.

Bei allen Methoden erhält man zunächst harte, klingende Preßplatten, die als sogenanntes Stearin den Stoff für die Kerzenfabrikation bilden; zweitens halbweiche und drittens halbflüssige Nebenprodukte, von denen nur mäßiges Ergebnis bei weiterer Verarbeitung zu erwarten ist.

Immerhin wiederholt sich naturgemäß das Trennungsverfahren in der einen oder anderen Weise. Erst allmählich kommt man zum Abschluß.

Im günstigsten Falle macht die »Stearinsäure«, das Gemenge fester Fettsäuren, 40—42% der verwendeten Glyzeride aus. Dieses Gemenge bleibt, was den Schmelzpunkt betrifft, hinter allen Erwartungen zurück, und zwar aus bestimmten Gründen.

Es zeigt die von gewissen Metallegierungen her bekannte Eigentümlichkeit, daß der Schmelzpunkt niedriger ist als derjenige eines einzelnen Gemengteils. Diese Eigentümlichkeit, welche neuerdings viel benutzt wird, um Gleichheit oder Verschiedenheit organischer Verbindungen festzustellen, ist bei den Fettsäuren schon früh beobachtet worden. Zum Beispiel ist Folgendes genau ermittelt.

100 T. Stearinsäure	+	0 T. Palmitinsäure	schmelzen	bei	69,2°;
50 «	«	+ 50 «	«	«	« 56,6°;
30 «	«	+ 70 «	«	«	« 55,1° (Minimum);
0 «	«	+ 100 «	«	«	« 62,0°;

Das Minimum der Schmelzpunkte von Gemengen ist nicht höher als der Schmelzpunkt eines der Glyzeride, von denen man ausgegangen ist, nämlich von Tristearinsäure-Glyzerid (Stearin), welches einen Schmelzpunkt von 55° besitzt.

Trotzdem ist der Vorzug der freien Säuren in dieser Beziehung unbestritten. Denn die Glyzeride erhält man auch nicht einzeln, sondern als Gemenge, und diese zeigen dieselben Eigentümlichkeiten. Infolgedessen ist z. B. der Schmelzpunkt von Rohtalg = 37—40° und demgegenüber ein erheblicher Fortschritt erzielt. Also ist der Schmelzpunkt des für Kerzen verwendeten Gemenges von Fettsäuren 55—56°.

Die Analogie mit den Metallegierungen ist noch in anderer und zwar in vorteilhafter Weise vorhanden; das Gemenge ist weniger kristallinisch als die einzelnen Säuren.

So schätzbar die Eigenschaft, zu kristallisieren, in gewissem Zusammenhange ist, so störend wirkt sie in der Gießerei. Dabei kann man ebenso an Metallgießerei, wie an Kerzengießerei denken.

Es liegt auf der Hand, daß man kein ruhig wirkendes Standbild gießen kann aus einem Metall, welches kristallinische Struktur zeigt, und daß die Züge eines schönen Kopfes geradezu ins Lächerliche verzogen würden durch Kristallisation der Substanz.

Deshalb finden Bronze und Messing (beides Legierungen), allgemeine Verwendung in der Kunstgießerei, weil sie sich der Form anpassen, ohne Neigung, ihre eigene Form anzunehmen, d. h. zu kristallisieren.

Dasselbe verlangt man beim Gießen von Kerzen. Wenn der zum Guß verwendete Kerzenstoff Neigung hat, zu kristallisieren, wird die Kerze brüchig und ist deshalb minderwertig.

Es ist also eine wertvolle Analogie, welche die Gemenge von Fettsäuren mit den Legierungen haben, weniger kristallinisch zu sein, als die einzelnen Säuren.

Man verarbeitet daher absichtlich mehrere Naturfette zusammen, besonders Talg und Palmöl, damit man die festen Fettsäuren als Gemenge erhält. Wenn in solchem Gemenge nur 30—35% Stearinsäure vorhanden sind, so verschwindet das kristallinische Gefüge vollständig, freilich beim Minimum des Schmelzpunktes. Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure in anderem Verhältnis, Gemenge, die Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, enthalten, sind weniger frei von der Neigung zu

kristallisieren. Deshalb werden unter Umständen noch besondere Zusätze nötig, um amorphen Kerzenstoff für die Gießarbeit herzustellen.

Mit gutem Erfolge benutzt man 2 % Wachs oder größere Mengen, bis zu 20 %, Paraffin. Dagegen ist nichts zu sagen, da beide ja ebenfalls Kerzenstoffe sind.

Der früher nicht ungewöhnliche, ebenso der Kristallisation entgegen wirkende Zusatz von arseniger Säure ist aber zu verurteilen, weil beim Brennen flüchtige Arsenverbindungen entstehen können.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die zum Färben benutzten Stoffe nicht gleichgültig; z. B. geben Zinnober (HgS) und Realgar (As_2S_2) ebenso bedenkliche Produkte der Verbrennung. Dagegen hat man vollkommen unschädliche Farbstoffe genügend zur Hand, z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd als anorganische, Teerfarben als sogenannte Fettfarben zubereitet, d. h. basische Farbstoffe, wie Rosanilin, die mit Stearinsäure und anderen Fettsäuren verbunden sind.

Besondere Erwähnung verdienen noch die Metallsalze der Fettsäuren, beispielsweise Kupferstearat.

Anwendung der «Stearinsäure«.

Die festen Fettsäuren werden nur für Beleuchtungszwecke verwendet.

Dabei sind aber diese Säuren viel schwerer zu entzünden als die fetten Öle, bei denen schon der Umstand, daß sie schwer entzündlich und deshalb nicht feuergefährlich im gewöhnlichen Verkehr sind, hervorgehoben wurde.

Ein Stück Stearinsäure ist mit gewöhnlichen Mitteln überhaupt nicht zu entzünden; doch brennt die daraus hergestellte Kerze in der bekannten Weise, wenn sie einen richtig wirkenden Docht enthält.

Dies führt auf die besondere Rolle der Dochte. Dabei ist zu erinnnern an die Wirkung der kapillaren Glasröhren, die bei den »Ölen« erwähnt wurden. In diesen Röhren steigt das Öl und ebenso die geschmolzene Fettsäure auf.

Dasselbe geschieht im Dochte, wenn er aus kapillaren Röhren besteht. Erhitzt man nun die als solche nicht entzündliche Substanz in den Kapillaren, so wird sie zersetzt und liefert Produkte der trockenen Destillation. Diese sind es dann, welche leicht entzündliche Gase enthalten und die Flamme bilden.

Die beim Brennen erzeugte Temperatur genügt, um den Vorgang der trockenen Destillation der Fette oder Fettsäuren im Gange zu halten. Es entwickelt sich dadurch am Dochte einer brennenden Kerze fortwährend ein Strom leicht entzündlicher Destillationsprodukte, welcher auch als solcher entflammt werden kann, wenn man das Brennen unterbricht.

Demnach ist die Beleuchtung mit festen Leuchtstoffen, also mit Kerzen, eine Gasbeleuchtung. Daraus ergibt sich, daß an den Dochten sich ein ziemlich verwickelter Vorgang abspielt.

Die Dochte müssen einerseits in der Zeiteinheit die genügende Menge Fettsubstanz aufsaugen, um die Zersetzung durch trockene Destillation zu unterhalten, ohne daß dabei Substanz durch Überfließen und Abschmelzen verschwendet wird. Andererseits muß das Destillationsprodukt reich an Kohlenstoff sein, so daß die Flamme leuchtet; die Verbrennung muß aber vollständig sein und keine Belästigung durch Rußen hervorrufen.

Um diese der Natur der Sache nach recht verwickelte Aufgabe zu lösen, hat man großes Gewicht auf die Beschaffenheit und auf die Menge der Dochtmasse zu legen.

Die Dochte bestehen aus Zellulose, d. h. aus einem Stoff, welcher die Wirkung kapillarer Röhren ausübt. Mit der röhrenförmigen Struktur der Baumwolle und anderer natürlich vorkommender Arten von Zellulose hängt es zusammen, daß Geflechte aus diesen Substanzen die geschmolzene Fettsubstanz zum »Steigen« bringen. Damit ist zugleich gesagt, daß Wolle und überhaupt Textilstoffe anderer Struktur nicht verwendbar sind.

Aber auch die aus Zellulose hergestellten Dochte müssen »präpariert« sein. Im natürlichen Zustande hinterlassen sie bei der Verbrennung einen kohligen Rückstand, welcher die Kapillarwirkung bald stört. Man tränkt sie daher mit Stoffen, welche sich mit den Aschebestandteilen verbinden und den ganzen Rest zum Abspringen bringen.

Gewöhnlich dient dazu Borax: man legt die Dochte etwa drei Stunden in eine Lösung von 1 kg Borax in 50 l Wasser, nachdem man sie vorher durch Alkohol benetzbarer gemacht hat.

Nachher wird abgewaschen und durch Dampf getrocknet.

Auch Ammoniaksalze sind verwendbar.

Ferner ist die Anzahl der Fäden im Dochte nicht ohne Bedeutung. Die Menge der Dochtmasse ist jedesmal dem Leuchtstoffe durch besondere Versuche anzupassen und nicht allein verschieden für ganz verschiedene Leuchtstoffe, z. B. Stearinsäure, Talg, Walrat und Wachs, sondern jeder Art von Stearinsäure, die aus den erwähnten Betrieben hervorgeht, besonders anzupassen.

Erst wenn dies durch besondere Versuche festgestellt ist, folgt der Prozeß des Gießens der Kerzen und zwar, um mit den einfachsten Verhältnissen anzufangen,

A. unter Benutzung von Formen für Handbetrieb.

Bezüglich der Formen gilt Folgendes. Sie müssen aus einem

Material sein, welches chemisch widersteht, also nicht durch Einwirkung geschmolzener Fettsäuren Salze liefert, welche die gegossenen Kerzen unschön machen. Dabei dürfen sie nicht porös sein und die Fettmasse einsaugen, sondern müssen sich nach dem Erkalten glatt davon ablösen.

Am besten entspricht diesen Anforderungen eine Legierung von Zinn und Antimon oder von 1 Teil Blei mit 2 Teilen Zinn.

Die Form muß ferner so eingerichtet sein, daß der Docht genau in die Mitte gespannt werden kann; sie ist in der Regel gegen die Spitze etwas verjüngt, damit das gegossene Stück leichter losläßt.

Am einfachsten ist dies Alles bei den zum Gießen mit der Hand benutzten Formen. Sie haben außer dem verjüngten röhrenartigen Teil einen »Kopf«, d. h. einen trichterartig erweiterten Einguß. An letzterem ist ein Steg und in desen Mitte eine Öse für den Docht. Den Docht zieht man mittels eines gabelartigen Drahtes durch diese Öse und durch das Loch in der Spitze, in welche er so paßt, daß das Durchfließen von Stearinsäure nicht eintritt.

Nach dem Gießen wird abgekühlt und dadurch lose gemacht, weil Zusammenziehung eintritt.

Ist der Hohlraum weniger einfach, will man z. B. gewundene Kerzen gießen, so wird das gegossene Stück, wie ein Korkzieher, durch Drehung aus der Form gezogen. Außerdem gibt es Formen, die aus mehreren Stücken bestehen und nach erfolgtem Guß auseinandergenommen werden.

Alles dies sind aber Besonderheiten, die zurücktreten gegenüber der gebräuchlichen Arbeit mit sogenannten Kerzengießmaschinen. In diesen Apparaten sind viele Reihen von Formen der einfacheren Art zusammengestellt, und erfolgt der Guß von tausend und mehr Kerzen mit einem Male.

Obwohl diese Apparate sehr verschiedene Einrichtung haben und im einzelnen hier nicht zu besprechen sind, hat doch Folgendes allgemeine Bedeutung.

a) Der kastenförmige Raum der Maschine enthält unter den Formen ebenso viele Dochtspulen, von welchen sich der Docht abwickelt, um jedesmal nach dem Guß abgeschnitten zu werden.

Während des Gießens sind sämtliche Dochte durch Klemmvorrichtungen festgehalten, so daß sie in der Mitte der Form bleiben.

b) Vor dem Gießen wird der ganze Raum durch Dampf erwärmt, so daß er dieselbe Temperatur wie die geschmolzenen Kerzenstoffe hat. Nachher wird durch einen Ventilator stark abgekühlt, damit die gegossenen Massen sich zusammenziehen und als feste Kerzen leicht aus den Formen gehen.

c) Die fertigen Kerzen werden, nachdem man den Docht abgeschnitten hat, durch Kurbeln zu zweien oder mehreren emporgezogen.

Diese wesentlichen Einrichtungen sieht man auf der Figur 115.

Natürlich sind die abgeschnittenen Kerzen dann noch nicht fertig. Sie werden zugeschnitten, poliert und zuweilen gebleicht.

Das Polieren kann durch Handarbeit geschehen mit Tüchern, die durch Spiritus befeuchtet sind. Meistens aber läßt man die Kerzen sich aneinander glatt reiben, indem man sie längere Zeit auf Flanellunterlagen, mehrere zusammen in rollender Bewegung erhält.

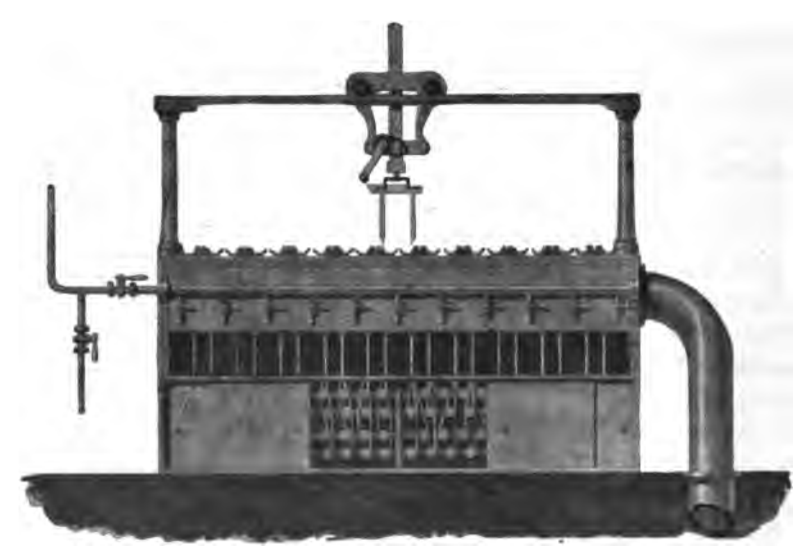


Fig. 115. Kerzengießapparat.

Etwaiges Bleichen wird durch Aussetzen an die Luft bewirkt, wozu, wie beim Wachs erläutert, längere Zeit erforderlich ist. Sonne und Tau wirken dabei am schnellsten.

In dieser dem Gebrauche angepaßten Form kann man nun die Stearinsäure wiederum mit den Glyzeriden, sowie mit anderen festen Leuchtstoffen vergleichen. Dies ist besonders geschehen hinsichtlich der Leuchtkraft, d. h. der relativen Lichtwirkung, welche durch gleiche Mengen verschiedener, für Kerzen verwendbarer Stoffe zu erzielen ist.

Die Methode, die dafür im Gebrauch ist, also das Verfahren der Photometrie, hat aber nicht nur für Kerzenstoffe Wert. Man kann sagen, daß sie täglich an Bedeutung gewinnt, weil die verschiedensten Arten der Beleuchtung um den Vorrang miteinander streiten. Auf die Photo-

metrie wird also zurückzukommen sein, wenn es sich um Leuchtgas, Acetylen usw. handelt.

Hier sei nur das Ergebnis der Vergleichung der erwähnten Kerzenstoffe angeführt.

Man weiß, daß die Leuchtkraft der Stearinsäure diejenige des Talgs bedeutend übertrifft, so daß auch hierdurch die Darstellung gerechtfertigt wird.

Freilich stehen in dieser Beziehung Walrat und Wachs über beiden genannten; sie sind aber seltenere, schwerer für den allgemeinen Gebrauch zu beschaffende Kerzenstoffe.

In runden Zahlen drückt man das Verhältnis so aus, daß gleiche Leuchtkraft haben:

10	Teile	Walrat	in	Form	von	Kerzen
14	»	Wachs	»	»	»	»
15	»	Stearinsäure	»	»	»	»
19	»	Talg	»	»	»	»

Man braucht also ungefähr zwei Talgkerzen, um die Helligkeit zu erzielen, welche eine Walratkerze, d. h. die Hälfte des Gewichts Walrat liefert. Zwischen beiden stehen Wachs und Stearinsäure etwa in der Mitte.

Da nun im allgemeinen Verkehr minderwertige Stoffe für bessere ausgegeben werden, z. B. nicht jede »Stearinkerze« aus guter Stearinsäure und nicht jede sogenannte Wachskerze aus Bienenwachs besteht, so muß man unterscheiden können. Dies führt natürlich zu eingehenderen Untersuchungen und Bestimmungen, wenn Gemenge vorliegen; aber das erste, einfache Mittel, die Stearinsäure zu erkennen, gibt schon das Verhalten gegen Schwefelsäure an die Hand. Stearinsäure, Palmitinsäure usw. werden dadurch nicht verändert. Die drei anderen, genannten Kerzenstoffe aber bräunen sich, da sie ja Glyzeride oder Ester sind, wenn nicht vollständig, so doch zum Teil.

Weiter unterscheidet man die drei anderen Kerzenstoffe nach dem Schmelzpunkt; Talg schmilzt bei 37—40 °, Walrat bei 50—54 ° und Wachs bei 62—81 °. Allerdings gibt dies nur allgemeinen Anhalt; man kann aber schon sagen: niedriger Schmelzpunkt deutet auf Talg, hoher auf Wachs und dann folgt weitere Untersuchung.

Wie die Stearinsäure, bleibt Paraffin bei der Schwefelsäureprobe unverändert, wie erwähnt. Aber auch davon ist Stearinsäure leicht zu unterscheiden, da sie sich in Alkohol löst und saure Reaktion zeigt.

Damit können die festen Kerzenstoffe als gekennzeichnet verlassen werden.

Bei ihrer Herstellung wurde wiederholt auf den Umstand hin-

gewiesen, daß die Gleichungen noch Anderes aus den Glyzeriden ableiten.

Die anderen Produkte der Fettspaltung sind Ölsäure und Glyzerin. Man erhält z. B. aus 100 Teilen Talg oder Palmöl:

41—42 Teile Stearinsäure,
50 » Ölsäure,
9—8 » Glyzerin.

Die Ölsäure könnte wohl noch mehr Verwendung finden und ist hier näher zu besprechen.

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ gehört zu den ungesättigten Säuren. Sie hat die Konstitution: $C_8H_{17} \cdot CH = CH(CH_2)_7 \cdot CO_2H$, also eine doppelte Bindung im Molekül. Sie ist über 4° eine wasserhelle Flüssigkeit, welche weder als solche noch in alkoholischer Lösung saure Reaktion zeigt. Bei 4° erstarrt sie zu einer weißen kristallinischen Masse, welche leicht wieder schmilzt.

Nur bei Luftabschluß bleibt sie unverändert. An der Luft oxydiert sie sich und zwar um so schneller, je wärmer sie ist. Nachher reagiert sie sauer und erstarrt nicht mehr leicht.

Im luftverdünnten Raume, bei 0,2 mm Quecksilberdruck, destilliert sie unzersetzt, bei 175°.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure wird sie, entsprechend dem Oleïn, in Elaïdinsäure übergeführt, eine Isomere, die kristallisiert und bei 45° schmilzt. Leider ist dieser Schmelzpunkt zu niedrig, um die Elaïdinsäure der Palmitinsäure und Stearinsäure als Kerzenstoff an die Seite zu stellen.

Beim Schmelzen der Ölsäure mit Kali erhält man Palmitinsäure, aber nur wenig, neben Essigsäure.

Das Bestreben geht im allgemeinen dahin, aus der Ölsäure hochschmelzende Produkte zu gewinnen, welche für die Kerzenfabrikation etwa den dreifachen Wert haben wie Ölsäure.

Bei trockener Destillation liefert die Ölsäure neben anderen Zersetzungsprodukten (Kohlenwasserstoffen) Essigsäure und Sebacylsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, vom Schmelzpunkt 127°; doch ist diese als Kerzenstoff nicht brauchbar.

Anwendungen. Die Ölsäure findet wohl als »Spinnöl« in der Textilindustrie Verwendung, sonst aber wenig, weil es schwer ist, Formen zu finden, in denen sie sich unverändert hält. Um sie in Salze überzuführen, muß man kochen, als ob man Fett verseifte.

Diese Salze, d. h. Seifen, finden natürlich Benutzung; auch ist das Bleisalz als Bleipflaster der Pharmazie bekannt. Es ist löslich in Äther und Ölen, wie bei Firnis erwähnt wurde.

Im ganzen aber könnte die Ölsäure noch andere und bessere Verwendung finden. Eine besondere Bedeutung wäre deshalb dem auf die Überführung der Ölsäure in Stearinsäure gerichteten Verfahren der Herforder Maschinenfett- u. Ölfabrik Leprince & Siveke[1]) beizumessen, welches auf Reduktion der flüssigen Ölsäure mit Nickel und Wasserstoff beruht. Dieses Verfahren ist neuerdings wesentlich verbessert worden[2]).

Vor der Besprechung des dritten Produkts aus Fetten und Ölen, des Glyzerins, fragt es sich, welche Verfahren benutzt werden können, um Glyzeride und Fettsäuren im Verkehr zu unterscheiden, nach dem schon durch einige Reaktionen auf das Bedürfnis, solche Unterscheidung zu machen, hingewiesen wurde.

Bei der großen Ähnlichkeit, welche diese Stoffe zeigen, ist es ganz besonders schwer, mit Bestimmtheit anzugeben, welches Öl oder Fett man vor sich hat, namentlich da in der Regel keine Individuen, sondern Gemenge vorliegen. Aus diesem Grunde liefern das spezifische Gewicht und der Schmelzpunkt nur selten zuverlässige Angaben.

Dagegen haben im allgemeinen Verkehr die Verseifungszahl und die Jodzahl Bedeutung erlangt.

Die Verseifungszahl gibt an, wieviel Gramm Kalihydrat zur Verseifung von 1000 g Fett erforderlich sind. Man ermittelt sie durch Verseifung mit titrierter Kalilösung bei Gegenwart von Alkohol und Neutralisierung mit titrierter Säure. Die Zahl ist sehr verschieden; z. B. erfordern

1000 g Stearin	188,8	g	Kalihydrat
» » Butyrin	556,3	»	»

Da nun z. B. Kokosnußöl viel mehr butyrinartige Glyzeride enthält, wie Palmöl, ist die Verseifungszahl des ersteren viel höher, wenn es auch wie Palmöl aussieht (etwa 260, wenn letzteres 200 hat).

Man erhält also Zahlen, welche besonders für die Seifenfabrikation Wert haben, weil sie für jedes Naturfett andere sind.

Die Jodzahl gibt die Aufnahmefähigkeit der Fette, Öle und der freien Fettsäuren für Jod an. Diese Fähigkeit beruht darauf, daß die Fette und Öle immer Verbindungen ungesättigter Säuren, welche Halogene aufnehmen können, enthalten — oft wenig, oft mehr. Am leichtesten zu messen ist die Aufnahme von Jod.

Während Stearinsäure, Palmitinsäure, kurz die gesättigten Säuren,

---

[1]) Vgl. Chemisches Centralblatt 1903 I S. 1199.

[2]) Vgl. Pat. 211 669, 221 890 v. O. Erdmann.



keine Reaktion mit Jod zeigen, wird Jodlösung durch Ölsäure entfärbt, und zwar nehmen 100 g Ölsäure 90 g Jod unter Entfärbung auf.

Dazu dient eine Jodlösung, welche man durch Lösen von Jod und Quecksilberchlorid in Alkohol erhält.

Die zu prüfenden Fette oder Öle sind mit Chloroform verdünnt.

Man kann mit dieser Probe nicht nur feststellen, ob und wieviel Ölsäure eine sogenannte Stearinsäure noch enthält. Sie führt auch zur Unterscheidung der natürlichen Öle und Fette. Diese enthalten immer in Form von Glyzeriden gewisse Mengen von Säuren der Acrylsäure- oder Tetrolsäure-Reihe. Alle entfärben daher etwas Jod. Aber die gefundene Jodzahl ist sehr verschieden.

Diese Zahl ist festgestellt für die normalen Fette usw.; sie gibt nur einen schätzbaren Anhalt, weil die Zahlen bei dem hohen Atomgewicht des Jods sehr verschieden sind. Es entfärbt z. B.

normales	Olivenöl	83 %	Jod
»	Rüböl	100 %	»
»	Baumwollsamenöl	110 %	»

Man kann also in vielen Fällen danach unterscheiden und dann weitere Merkmale zuziehen.

Das letzte Spaltungsprodukt der Fette und Öle ist Glyzerin, Propenylalkohol, $C_3H_5(OH)_3$.

Eigenschaften des Glyzerins.

Es ist kristallisierbar, schmilzt bei 20° C. und siedet bei 290°, wobei jedoch eine kleine Menge von Polyglyzerinen entsteht.

Im geschmolzenen Zustande hat es das spezifische Gewicht 1,26 bis 1,28 und destilliert bei 290°. Es zieht stark Wasser an und zwar bis zu 50%. Deshalb ist es äußerst schwer zum Kristallisieren zu bringen und zerfließt gleich wieder zu wasserheller, süß schmeckender Flüssigkeit. Die Gemenge mit Wasser erstarren erst bei sehr niedrigen Temperaturgraden, viel schwieriger als die beiden Bestandteile; z. B. erstarrt Glyzerin mit 50% Wasser bei 34°, Gemenge mit weniger Wasser sogar noch niedriger. Davon macht man Gebrauch für Gasuhren usw., damit sie nicht einfrieren.

Glyzerin wirkt konservierend, jedenfalls im Zusammenhange mit der Fähigkeit, Wasser zu binden.

Außer mit Wasser, mischt sich Glyzerin in jedem Verhältnis mit Alkohol und anderen organischen Stoffen, z. B. mit Essigsäure, aber nicht mit Äther.

Auch Glyzerin ist am Docht zu entzünden; doch ist diese Flamme von derjenigen der Stearinsäure wesentlich verschieden. Die Kapillarwirkung des Dochtes veranlaßt eine gewisse Verdunstung des Glyzerins,

so daß die Entzündung grade gelingt. Dabei findet aber keine trockene Destillation, keine Bildung von Gasen und Zersetzungsprodukten statt.

Das Glyzerin brennt, wie Spiritus, mit blasser, nicht leuchtender Flamme. Aber es entwickelt sich kein Strom von Gas, der nach Unterbrechung zu entzünden wäre, es tritt kein Glühen von Kohlenstoff ein. Hieraus ergibt sich, daß die beiden Spaltungsprodukte derjenigen Glyzeride, die man zuerst für Beleuchtungszwecke benutzte, am Docht brennbar sind; aber das eine leuchtet, das andere nicht.

Darin liegt die Erklärung, daß Stearinsäure höhere Leuchtkraft besitzt, als ihr Glyzerid, und dieser Umstand gehört zu denjenigen, welche die Spaltungsarbeit bezahlt machten. Jetzt kommt hinzu, daß das Glyzerin als solches aus den Spaltungsprodukten zu gewinnen ist und seine besondere Verwendung hat.

Ähnlich wie Alkohol, ist Glyzerin ein Lösungsmittel für Farbstoffe usw., aber nur in beschränktem Maße.

Vorkommen des Glyzerins.

Das Glyzerin macht 8—9 % der Spaltungsprodukte der Glyzeride aus, findet sich also in erheblicher Menge und in Lösung, wenn Glyzeride durch Alkalien, durch Kalk, durch überhitzten Wasserdampf oder durch Enzyme zerlegt wurden. Nur bei Verseifung durch Schwefelsäure ist auf Glyzerin nicht zu rechnen, weil mit diesem Prozesse zu viele Zersetzungen verbunden sind. Glyzerin entsteht ferner bei der geistigen Gärung der Zuckerarten, und zwar macht es 2—3 % des vergorenen Zuckers aus.

Die sogenannten Schlempen, die nach dem Abdestillieren des Alkohols bleiben, enthalten also namhafte Mengen von Glyzerin.

Darstellung des Glyzerins.

Die bisher benutzten Rohstoffe sind:

1. Unterlauge der Seifensiederei;
2. wässerige Flüssigkeiten der Stearinsäurefabriken, darunter besonders die mittels Hochdruck erhaltenen, als die konzentriertesten, d. h. etwa 5° Bé. schweren;
3. wässerige Lösungen, die von der Spaltung der Öle durch Enzyme herrühren.

Von der Darstellung her enthalten alle diese Rohstoffe entweder Alkali oder Säure, auch organische Nebenstoffe.

Durch Neutralisieren, Abdampfen und Abkühlen bringt man die anorganischen Stoffe zum größten Teile zur Ausscheidung. Dann wird Dampf von 100—110° durchgeleitet, bis dieser nicht mehr sauer reagiert, so daß die flüchtigen Verunreinigungen entweichen.

Endlich wird auf 280° erhitzt und mit Dampf von gleicher Temderatur destilliert, wie die Figur 116 erkennen läßt.

In einer Reihe von Vorlagen verdichten sich dann verschiedene Destillate und zwar:

	Glyzerin vom spezifischen	Gewicht	mit Wassergehalt
1.	konzentriertestes	1,26	1—2 %
2.	konzentriertes	1,24	6 %
3.	schwächeres	1,20	20—22 %

Die Anordnung der Vorlagen, die aus Kupfer bestehen, sieht man auf der Zeichnung.

Nicht etwa zufällig sind mehrere gleich aussehende Apparate hinter-

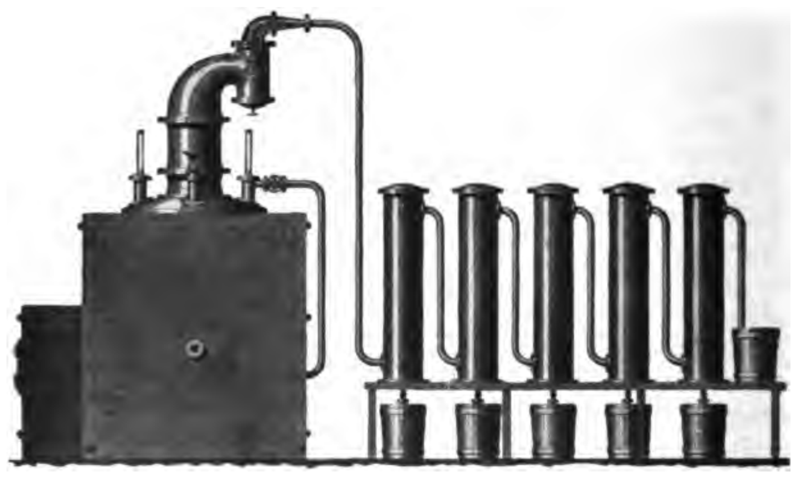


Fig. 116. Darstellung des Glyzerins.

einander aufgestellt. Sie dienen dem Zweck einer Trennung bei der Destillation in der angegebenen Weise.

Das konzentrierteste Glyzerin, welches sich in den ersten Vorlagen verdichtet, ist zur weiteren Reinigung über Kohle zu filtrieren, und zwar geschieht dies warm und in aufsteigender Richtung. Die beiden anderen können im Vakuumapparate verstärkt werden, oder sie werden nochmals destilliert.

Verwendung des Glyzerins.

Das Glyzerin gehört:

1. zu den Genußmitteln. Wir genießen es im normalen Wein und normalen Bier; ebenso wird es diesen Getränken und anderen Genußmitteln absichtlich zugesetzt;
2. dient es zum Aufbewahren von Genußmitteln, die feucht bleiben

sollen, also für Früchte, Senf und dergleichen. In gleichem Sinne findet es für anatomische Präparate Benutzung.
3. auf Grund seiner Schlüpfrigkeit ist es ein »Schmiermittel« für Maschinen; in demselben Sinne wird es
4. für kosmetische und Hautpräparate viel benutzt;
5. weil die Gemenge von Glyzerin und Wasser so schwer erstarren und zugleich schwer verdunsten, dienen sie zur Füllung von Gasuhren und Meßapparaten mit flüssiger Absperrung;
6. aus Glyzerin macht man Sprengstoffe, die für den Bergwerksbetrieb, für den Tunnelbau usw. unentbehrlich geworden sind.

Obwohl deren Darstellung in dem Kapitel »Sprengstoffe« bereits beschrieben worden ist, ist hier doch zu der Sache noch folgendes zu bemerken.

Die Salpetersäureester des Glyzerins, welche als Sprengstoffe dienen, sind ebenso zu unterscheiden, wie die Glyzeride der Ölsäure, Palmitinsäure usw. Wie wir sahen, daß bei dem Worte »Oleïn« gewöhnlich an Trioleïn gedacht wird, obwohl es auch Monoleïn und Dioleïn gibt, so bezeichnet man mit dem Worte »Nitroglyzerin« gewöhnlich den Ester, welcher dreimal den Rest der Salpetersäure enthält, also

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot NO_3 \\ CH \cdot NO_3 \\ CH_2 \cdot NO_3. \end{array}$$

Dieser ist allerdings zuerst in Aufnahme gekommen und macht in passenden Gemengen mit Kieselgur, Kollodiumwolle usw. gewöhnlich die als »Dynamite« bezeichneten Sprengstoffe aus.

Es ist aber durchaus nicht das einzige Derivat des Glyzerins, welches für diesen Zweck hergestellt wird.

Erstens gibt es Isomere der Formel $C_3H_5(NO_3)_3$, welche als stabilere und labilere Form zu unterscheiden sind. In diesen sind entweder die Gruppen anders gelagert, also vielleicht zwei an einem Kohlenstoffatom, oder verschieden konstruiert — in dem einen Fall durch Stickstoff, in den anderen durch Sauerstoff mit der Kohlenstoffgruppe verbunden.

Zweitens gibt es neben diesen, gewöhnlich mit dem Namen Nitroglyzerin belegten Estern, die richtiger als Trinitroglyzerin bezeichnet würden, noch wenigstens zwei andere, von denen Dinitroglyzerin, $C_3H_5(OH)(NO_3)_2$ ebenfalls dargestellt wird.

Außerdem lassen sich die Chlorhydrine für gewisse Verwendungen herstellen, also z. B. $C_3H_5(Cl)(NO_3)_2$. Sie entstehen durch successive Einwirkung von Salzsäure und von Salpetersäure auf Glyzerin.

Alles dies hat in der Praxis Bedeutung, weil die im Sprengbetriebe

gestellten Anforderungen ziemlich verschieden sind und die geringere Gefährlichkeit der letztgenannten Verbindungen ihnen einen Vorzug vor dem zuerst bekannt gewordenen Trinitroglyzerin geben kann.

Deshalb wurde gesagt, daß die Benutzung des Glyzerins zur Herstellung von Derivaten im Zunehmen begriffen ist, und wir sehen im ganzen, daß durch die Fette und Öle, sowie durch ihre Spaltungsprodukte viele und wichtige Betriebe bedingt sind.

In nicht geringerem Maße gilt dies von den

Kohlenhydraten,

d. h. den Verbindungen, welche neben Kohlenstoff die beiden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, in welchem sie Wasser bilden, enthalten.

Von diesen nehmen wir die

Zellulose

vor und betreten damit ein Gebiet, welches von chemischer Seite noch viel zu wenig bearbeitet ist, obwohl diese Bearbeitung große Erfolge verspricht.

Eigenschaften. Zellulose ist ein weißer, nicht kristallinischer, aber bestimmte Form zeigender »organisierter« Stoff.

Sie zeigt Eigentümlichkeiten der Form, welche, auf natürlichem Wege entstanden, künstlich nicht nachzuahmen sind und für die Verwendung großen Wert haben.

Beispiele davon geben die in Figur 117 wiedergegebenen mikroskopischen Bilder gewisser Arten von Zellulose, welche im gereinigten Zustande dem unbewaffneten Auge gleich erscheinen: Baumwolle, Flachs, Nessel, Hanf usw. Alle sind röhrenförmige Gebilde. Aber die Röhren sind gröber oder feiner, mehr oder weniger geöffnet, auch wohl plattgedrückt, so daß sie in die Form eines Bandes übergehen. Auch das spezifische Gewicht ist verschieden. Darin liegen große Verschiedenheiten für denjenigen, der aus Zellulose ein Gewebe oder Papier oder sonst etwas machen will.

Alkalien sowohl wie Säuren bewirken, zwar nicht sofort, wenn sie verdünnt sind, aber sonst unter den verschiedensten Umständen bemerkenswerte Veränderungen der Zellulose.

Natron z. B. wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Diese Einwirkung ist als »Mercerisieren« der Baumwolle noch zu erläutern und läuft wahrscheinlich auf eine Verminderung der Molekulargröße hinaus.

Das Molekül der natürlichen Zellulose ist als ein Multiplum von $C_6H_{10}O_5$, wohl mindestens als $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ anzunehmen.

Während diese Substanz durch Natron in der Kälte verändert und durch Kochen mit Natronlauge gereinigt wird, aber doch immer die wesentlichen Eigenschaften der Faserstoffe behält, tritt beim Schmelzen mit Alkalien eingreifende Veränderung, d. h. vollständige Spaltung ein. Es entsteht hauptsächlich Oxalsäure — so im technischen Betriebe aus Holzfaser.

Die Einwirkung der Säuren verläuft ähnlich; der Erfolg hängt von den Bedingungen ab. Schwefelsäure z. B. wirkt unter Umständen nur gelatinierend. So entsteht aus Zellulose in Form von Papier das sogenannte Pergamentpapier. Es wird dabei etwas Zellulose gelöst und durch Zusatz von Wasser bzw. etwas Ammoniak wieder ausgefällt, als

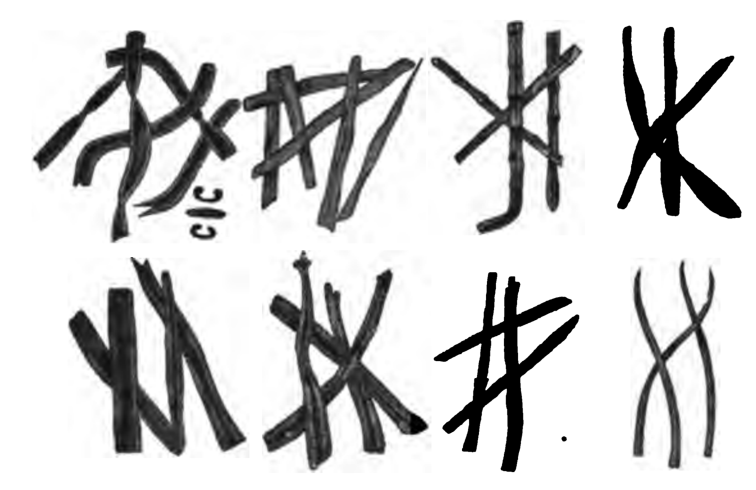


Fig. 117 Zellulose.

gallertartiges Amyloid, welches sich auf dem Papier niederschlägt und dieses undurchlässig macht, wenigstens für gewisse Zeit. Dieser bei Papier noch zu erläuternde Vorgang führt auch zu einer, von der Zellulose abzuleitenden Zuckerart, die gärungsfähig ist und Alkohol liefert.

Durch energischere Wirkung von Mineralsäuren wird Zellulose weiter verändert; es entsteht Hydrozellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche leicht zerreiblich ist. Da unter Umständen Wolle dieser Einwirkung widersteht, so kann man aus halbwollenen Lumpen die Wolle wiedergewinnen, indem man die Baumwolle zerstört, z. B. durch fünfprozentige Schwefelsäure bei 40°. Dies findet in großem Umfange bei Herstellung der sogenannten Kunstwolle (Shoddy) statt, und zwar mit Hilfe von Salzsäure oder Schwefelsäure.

Wie danach zu erwarten ist, widersteht Zellulose auch der Ein-

wirkung kochenden Wassers auf die Dauer nicht, besonders nicht unter Druck.

Durch ein in der Natur verbreitetes Ferment wird Zellulose in Huminstoffe und weiter in Kohlensäure und Methan (Sumpfgas) zerlegt. Durch trockenes Erhitzen entstehen kohlenstoffreichere Verbindungen aus Zellulose, was sich durch Dunkelwerden zu erkennen gibt und mit Gasbildung verbunden ist.

Ein charakteristisches Produkt der trockenen Destillation ist Phenol. Durch Oxydationsmittel, zu denen auch die meistens angewendeten Bleichmittel gehören, wird Oxyzellulose gebildet.

Daher ist bei dem üblichen Bleichen der Zellulose mit Hilfe von Chlor, Chlorkalk usw. immer Maß zu halten.

Als langsame Oxydation ist auch der Vermoderungsprozeß aufzufassen, dem das Papier auf die Dauer nicht widersteht. Doch wird dies in der Regel von Nebenstoffen eingeleitet, ebenso wie faulende Stoffe ihren Zersetzungsprozeß übertragen, während reines Zellulosepapier am besten widersteht.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Salpetersäure entstehen Esterarten, von denen Schießbaumwolle die bekannteste ist (vgl. S. 235).

Diese Esterarten sind ebenso mannigfaltig, wie die Glyzeride, da die Zellulose mehrere Säurereste nebeneinander aufnehmen kann.

Die Acetylderivate der Zellulose und Hydrozellulose erlangen von Tag zu Tag mehr Bedeutung wegen ihrer Plastizität. Sie lösen sich in Essigsäure, Aceton, Acetylentetrachlorid usw. mit dem Erfolge, daß aus diesen Lösungen plastische Massen erhalten werden.

Man kann nicht allein Fäden daraus bilden in der gleich näher anzugebenden Weise, sondern auch Blätter, Platten und verschiedene Gebrauchsformen daraus herstellen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man durch Lösen der Zellulose selbst und Wiederausfällen aus der Lösung.

Die Zahl der Lösungsmittel ist aber beschränkt; zu nennen ist erstens Kupferoxydammoniak, d. h.

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} \quad \text{in} \quad \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

gelöst, und zweitens Natriumhydroxyd in Gemeinschaft mit Schwefelkohlenstoff. Dadurch entsteht eine lösliche Verbindung, die durch Aussalzen mit Kochsalz Zellulose abgibt und auch durch Erwärmen derart zerlegt wird, daß beim Auswaschen Zellulose zurückbleibt.

In beiden Fällen kann man aus den Lösungen gallertartige, schleimige Massen abscheiden, welche einen hohen Grad von Plastizität besitzen und in Gestalt dünner Fäden noch genügende Festigkeit haben.



Die Herstellung solcher Fäden, die nun als künstliche Textilstoffe in großem Umfange Verwendung haben, wurde im Jahre 1884 von einem Franzosen, Comte Chardonnet, ins Leben gerufen. Er stellte sich die Aufgabe, die Arbeit der Seidenraupe, welche den Seidenfaden spinnt, indem sie eine schleimige Masse aus ihren Kopfdrüsen hervordrückt, nachzuahmen.

Es gelang ihm zuerst unter Benutzung eines Zelluloseesters, des Zellulosenitrats, und zwar der unter dem Namen Kollodium bekannten Lösung dieses Esters. Wenn man diese Lösung durch eine feine Öffnung in Wasser treten läßt, so bildet sich ein seidenartig glänzender Faden; ist die Lösung gefärbt worden, so ist es der Faden ebenfalls.

Durch Verbesserung der Einrichtung, namentlich durch Verstärkung des Drucks, welcher die Masse aus Öffnungen von $^{8}/_{100}$ mm Durchmesser ununterbrochen und langsam hervortreten läßt, hat man es dahin gebracht, daß der auch ohne Hilfe von Wasser durch Verdunstung des Lösungsmittels entstehende Faden sehr fein wird. Allerdings erreicht man nicht die Festigkeit des Seidenfadens, den die Raupe spinnt; aber man macht Fäden, die für viele Zwecke brauchbar sind und sich gut färben lassen.

Zum Beispiel wird auf diese Weise der Glühkörper für elektrische Lampen gemacht. Man bildet den einmal oder mehrmals verschlungenen Faden aus Zellulose, verkohlt ihn unter Luftabschluß und behält den ebenso geformten Kohlenfaden, der aus der spröden Substanz der Kohle gar nicht zu machen wäre. Ja, man kann sogar feine Röhrchen aus Kohle in dieser Weise herstellen, indem man die Masse um einen Dorn austreten läßt, also Nudelform erzielt und diese verkohlt.

Für die massiven Fäden, welche in der Textilindustrie bereits eine gewisse Rolle spielen, ist nun außer den Zellulosenitraten die entsprechende Gruppe der Zelluloseacetate und weiter die gelöste Zellulose selbst in Aufnahme gekommen, mit dem Erfolge der Herstellung sogenannter *Kunstseiden* und anderer Produkte.

Dabei kommen die beiden erwähnten Lösungsmittel in Benutzung, also erstens die Kupferoxydammoniakflüssigkeit. Daraus fällt man die Zellulose, indem man Säuren anwendet, welche das Kupfer binden; zweitens Schwefelkohlenstoff und Natron. Diese bilden mit Zellulose eine wasserlösliche Verbindung, ein Xanthogenat, ungefähr der Formel

$$CS\begin{matrix}\diagup O\cdot C_6H_9O_4\\ \diagdown SNa\end{matrix}$$

entspechend.

Nach dem oben Gesagten wird das Molekül größer sein. Da dessen

Größe aber vorläufig noch nicht feststeht, macht man sich die Vorstellung von der Reaktion am besten mit der einfachsten Formel. Dann hat man aus Zellulose und Natron: $C_6H_{10}O_5 \cdot NaHO$ und weiter durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff:

$$C_6H_{10}O_5 \cdot NaHO + CS_2 = CS\begin{cases} O \cdot C_6H_9O_4 \\ SNa \end{cases} + H_2O.$$

Wenn dieses Produkt in Lösung mit Natriumacetat zusammenkommt, wird Zellulose wiederhergestellt, und zwar so, daß man Fäden bilden kann oder Häutchen entstehen. Die ersteren kommen als sogenannte Viskose in den Verkehr.

Auch kann man die Lösung in Kupferoxydammoniak sofort in einen Faden verwandeln, wenn man sie in Kalilauge als dünnen Faden einfließen läßt und die entstehende Ausscheidung durch passende Apparate aufnimmt und aufwickelt.

So ergeben sich mehrere, bereits in größerem Umfange benutzte Methoden der Bildung künstlicher Fäden. Die letzteren haben teils seidenartigen Glanz, teils eignen sie sich zum Färben und zu Anwendungen mancherlei Art.

Aus den Estern der Zellulose macht man die dünnen Blätter, die sogenannten Films, die sich für photographische Zwecke, für den Gebrauch der Kinematographen usw. eignen. Zuerst sind es die Zellulosenitrate gewesen, die in Verbindung mit Kampfer dafür benutzt wurden, aber wegen der Feuergefährlichkeit Bedenken erregten. Jetzt sind es namentlich Zelluloseacetate, die mit Kampfer und Kampferersatzmitteln gebraucht werden.

So ist die Arbeit des Umformens eine außerordentlich mannigfaltige und wichtige geworden. Hierauf wird bei der Besprechung der verschiedenen Arten der Benutzung von Zellulose näher eingegangen werden.

Vorkommen. Zellulose bildet den wesentlichen Teil der Pflanzenzellwand, findet sich daher mehr oder weniger rein in allen Teilen der Pflanzen.

Sie findet sich auch im Tierkörper, jedoch nicht so allgemein und vorwaltend wie in der Pflanze; Beispiele sind die Schlangenhaut und die Hüllenmembran der Gliedertiere. Für die Technik hat nur das Vorkommen in den Pflanzen Bedeutung.

Was die Menge und Zugänglichkeit betrifft, steht das Vorkommen als Holzfaser obenan. Dieses ist daher auch schließlich für die eine der großen Zelluloseindustrien maßgebend geworden, nämlich für die Papierindustrie.

Für Textilzwecke, d. h. für den anderen, großen Zellulosebetrieb,

geeignet ist Zellulose, die in langen Fäden oder Büscheln vorkommt, z. B. Flachs, Baumwolle, Hanf, Nessel, Jute usw. Die daraus gewonnenen natürlichen Fäden sind, was Haltbarkeit und Festigkeit betrifft, bei gleicher Dicke den Kunstfäden bedeutend überlegen. Ihr Verbrauch wird daher durch Glanzstoff, Viskose usw., kurz durch den neuen Betrieb in keiner Weise vermindert. Beide Arten von Fäden finden ihre Verwendung und zwar in gewaltigem, gleich noch zu bezeichnenden Umfange.

Als Bedingungen, welche die natürlichen Vorkommen für Textilzwecke geeignet machen, muß man aber, abgesehen von der genügenden Menge und Zugänglichkeit noch bezeichnen: die Faserbündel, die aus Zellulose bestehend vorkommen, müssen, wenn sie sich zur Verarbeitung eignen sollen, fest, aber geschmeidig sein, dabei spaltbar und von den Nebenstoffen trennbar.

Dieses Trennen von den Nebenstoffen erfordert, wie schon allgemein bemerkt, in den meisten Fällen mechanische und chemische Mittel. Dadurch kommen wir also auf den Punkt, an dem auch die chemische Arbeit einzusetzen hat. Es handelt sich um Trennungsverfahren, die durch mechanische und durch chemische Mittel auszuführen sind.

Es ist nun Gelegenheit zu zeigen, welche Unterschiede dadurch bedingt werden, daß die eine Art der Trennungsmethoden besser ausgearbeitet ist, wie die andere.

Bei einer der natürlich vorkommenden Zellulosen, nämlich der Baumwolle, führen die mechanischen Trennungsmethoden soweit, daß die chemischen nachher mit den allgemein bekannten und üblichen zusammenfallen. Bei den anderen dagegen, nämlich bei Flachs, Hanf usw. muß man mit chemischen Trennungsmethoden anfangen, während dann die mechanischen sich als allgemein üblich ergeben.

Nun liegt der weitere Unterschied darin, daß die mechanischen Trennungsverfahren, die für Baumwolle passen, vortrefflich ausgearbeitet sind, während die chemischen für Flachs sehr viel zu wünschen übrig lassen.

Das hat die natürliche Folge, daß alle Welt zur Baumwolle greift und den Flachs liegen läßt, so daß wir in Deutschland z. B. jährlich Hunderte von Millionen Mark ausgeben, um Baumwolle vom Ausland zu kaufen, obwohl wir ebenso brauchbare Zellulose im Inlande ziehen und verwerten könnten, wenn wir es verständen, sie von den Nebenstoffen in allgemein brauchbarer Weise zu trennen. Da diese Ausgabe für ausländische Baumwolle im Jahre 1907 die Höhe von beinahe 500 Millionen Mark erreicht hat, empfiehlt es sich, diese Verhältnisse klarzustellen.

Wir verbinden also mit der Kennzeichnung des Vorkommens die Angaben der Verfahren, welche für die Trennung der Zellulose von den Nebenstoffen in Betracht kommen, erstens für Baumwolle, zweitens für Flachs- usw.

Die Baumwolle ist die Samenwolle der Früchte mehrerer Staudengewächse aus der Gattung Gossypium. Die Frucht besteht aus einer drei bis fünffächerigen Kapsel von der Größe einer Walnuß, in der die erbsengroßen, schwarzen Samen von weichem Flaum umgeben sind. Meist weiß, ist dieser Flaum bei Gossypium religiosum gelb, woher die Farbe des chinesischen Nankingstoffes herrührt (aus Gossypium, in China vorkommend). Die einzelnen Fasern sind zwar nur $2^1/_2$—6 cm lang, aber vielfach gebogen, so daß sie bei gewisser Vergrößerung wie Bänder erscheinen (vgl. Figur 117).

Dadurch wird die Faser in hohem Grade textilis, d. h. spinnbar; die einzelnen Fäden greifen, wenn man sie in passender Weise miteinander dreht, einer in den anderen und bilden zusammenhängende, dickere Fäden, die man bis zu 700 m Länge bringen kann, d. h. beliebig lang.

Diese Eigenschaft kommt anderen Samenwollen, die ebenfalls aus weißer oder wenigstens sehr feiner Zellulose bestehen, nicht zu; sie sind straff und gerade, daher nicht textilis. Das gilt z. B. von der Samenwolle der Disteln, der Pappel, sowie von denjenigen exotischer Pflanzen, die man wohl neben die Gossypiumarten zu stellen versuchte. Also nicht jede Samenwolle ist textilis; diese Eigenschaft bleibt reserviert für die erwähnten Arten von Zellulose.

Die Gossypiumarten gedeihen zwischen dem 40.° nördlicher und dem 30.—32.° südlicher Breite. In dem dadurch begrenzten Gürtel der Erde wird diese bevorzugte Art der Zellulose in großem Umfange gezogen.

An dieser Kultur beteiligt sich, in alles überbietender Weise

I. Amerika, und zwar:
   a) Vereinigte Staaten von Nordamerika, und zwar die südlich gelegenen dieser Staaten: Georgia mit den Inseln (Sea-Island), Louisiana, Texas, Alabama usw.

dann daran anschließend
   b) Mittelamerika, d. i. Westindien (Kuba, Domingo, Portoriko, Jamaika);
   c) Südamerika:
      1. Brasilien: Pernambuco, Bahia, Para,
      2. Guyana: Berbice, Essequibo, Surinam (englische und holländische Besitzungen),
      3. Peru: Lima.



Dazu kommen andere Weltteile:

II. Asien, d. h. Ostindien: Manila, Suratte;

III. Afrika, d. h. Ägypten und Türkei (Maco oder Jümel), auch die deutschen Kolonien;

IV. Europa: Spanien (Motril und Karthagena), Neapel, Sizilien und Griechenland.

Die Produktion der Vereinigten Staaten ist so überwiegend, daß sie etwa 70 % des Ganzen ausmacht und jährlich Werte erzeugt, die weit über eine Milliarde Mark hinausgehen.

Darstellung brauchbarer Zellulose aus der Pflanze. Obwohl die Baumwolle eine vortreffliche Form der Zellulose ist, kann man sie nicht als solche gebrauchen. Sie bedarf erst der Zubereitung.

Wollte man größere Mengen der Fruchtkapseln zusammenwerfen und verpacken, so würde ein kaum mehr trennbares Gemisch von Zellulose mit Rindenbestandteilen und Samen entstehen. Insbesondere würden die öligen und stickstoffhaltigen Bestandteile der Samen das Ganze verkleben und durchsetzen. Die mechanische Sonderung hat daher an Ort und Stelle zu geschehen. Sie ist immerhin so schwierig und umständlich, daß die Baumwolle längst bekannt, auch als Rarität für Gewebe benutzt war, ehe sie ihre jetzige Bedeutung erlangte.

Letzteres hängt damit zusammen, daß die Amerikaner zweckmäßige Entkörnungs-(Egrenier-)Maschinen erfanden. Die erste ist die Entkörnungsmaschine von Whitney (1824), die als wesentliche Bestandteile Walzen hat, welche die Zellulose durch enge Schlitze durchbefördern, während die Samen vor diesen Schlitzen zurückbleiben und niederfallen. Den Schlitzen wird die zu entkörnende Baumwolle durch große Schieber, welche pendelartig hin und her gehen, zugeführt, so daß nur Zellulosefäden nach unten geschoben werden, wie Figur 118 zeigt.

An diese erste Vorrichtung haben sich natürlich viele bessere angeschlossen. Im ganzen ist zu sagen, daß die Zellulose der Baumwolle durch mechanische Mittel von der Hauptmenge der Nebenstoffe befreit wird.

Allerdings folgt an den Orten der Verarbeitung eine chemische Reinigung; aber diese verläuft in allgemein ausgebildeter Weise, wie noch an Beispielen zu zeigen sein wird.

Vergleicht man damit die Vorkommen der Zellulose in dem Stengel von Flachs und von Hanf, in der Nessel, in musa- und corchorusarten, so erweist die mikroskopische Betrachtung zuerst, daß sie geeignete Struktur haben, und weitere Versuche, daß sie vollkommen textil sind.

Die Trennung der Zellulose von den Nebenstoffen aber stellt andere Anforderungen.

Der **Flachs**, linum usitatissimum, enthält die brauchbare Zellulose in dem runden und hohlen Stengel, der zwei bis drei Fuß hoch wird, und zwar in weißer, feiner Form.

Schon in Ägypten sind daraus Gewebe gemacht worden, welche noch jetzt als Binden, mit denen die Mumien umwickelt sind, die Haltbarkeit dieses Zellulosevorkommens erweisen. Dabei sind diese aus Flachs gemachten Fäden so fein, daß 200 m auf 1 g gehen.[1])



Fig. 118. Entkörnung von Baumwolle.

In dem Stengel der Pflanze sind diese Zellulosefasern durch eiweißartige, im Wasser unlösliche Stoffe verklebt und zu vielen fest verbunden.

Man muß also davon trennen, und dieses Trennungsverfahren, das die Hilfe der Chemie beansprucht, ist bisher nicht genügend ausgearbeitet. Da eine ähnliche Aufgabe vorliegt wie bei der Herstellung von Stärke aus Weizen, wo ebenfalls von sogenanntem Kleber, d. h. eiweißartigen unlöslichen Stoffen, zu trennen ist, so bedient man sich im allgemeinen desselben Hilfsmittels.

Man macht den Kleber dadurch löslich, daß man ihn in Gärung übergehen läßt. Das ist der Sinn der sogenannten Flachsröste im Großen. Die Gärung tritt von selbst ein, wenn man den Flachs im feuchten Zustande bzw. unter Wasser längere Zeit liegen läßt, und zwar ist bis jetzt dieser langsame, als Wasser- oder Tauröste des Flachses bekannte Prozeß derjenige, der das beste Resultat gibt. Man kann ihn beschleunigen, indem man warmes Wasser anwendet, also in großen Bottichen mit Dampfleitung

[1]) Vgl. J. Thomsen, Annalen der Chemie **69**, 128.

arbeitet und die Temperatur dauernd auf 25—30° erhält, wobei das warme Wasser häufig zu erneuern ist. Der Prozeß, der sonst Wochen dauert, vollendet sich dann in 60—90 Stunden.

Immerhin hat man mit den Übelständen zu kämpfen, die in der Menge der Abflüsse liegen.

Diese Abwässer enthalten die Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe, die durch Fäulnis entstanden sind und überall Fäulniserscheinungen hervorrufen. Sie infizieren die öffentlichen Wasserläufe so stark, daß große Betriebe dieser Art in unser Kulturleben nicht mehr hineinpassen.

Wir müssen solche Betriebe den Ländern überlassen, in denen man noch nicht so sehr auf Hygiene hält und kaufen z. B. die Flachsfaser, die wir auch jetzt, trotz der großen Zufuhr von Baumwolle, nicht entbehren können, hauptsächlich von Rußland — immerhin für 80 bis 90 Millionen Mark.

Diese Summe zunächst wäre im Inlande zu verwenden, wenn man eine überall anwendbare Methode der Trennung der Flachsfaser von den Nebenstoffen findet.

Vielleicht ergibt sich auch dabei, daß diese Nebenstoffe als solche zu verwenden sind, ebenso wie die Baumwollsamen, nachdem man sie einmal von der Faser getrennt hat.

Namentlich aber würde die große Frage angeschnitten, ob die erwähnte jährliche Ausgabe für Baumwolle, die Hunderte von Millionen Mark beträgt, nicht zu reduzieren ist.

Diese Sache hat noch dadurch an Bedeutung gewonnen, daß auch das Schießpulver im wesentlichen aus Zellulosenitraten besteht. Auf diesem Gebiete ist die Abhängigkeit vom Auslande besonders fühlbar. Denn die beiden Hauptrohstoffe für Schießpulver — Baumwolle und Salpeter — kommen von Amerika.

Endlich kommt noch in Betracht, daß die Veredlungsverfahren, die für textile Zellulose in Gebrauch kommen, naturgemäß an die Baumwolle als an das geeignetste Material anknüpfen, während sie auch den anderen zugute kommen könnten. Solche Veredlung hat theoretisch wie praktisch ein großes Interesse.

Dabei muß man zunächst festhalten, daß auch die Baumwolle, nachdem sie alle erforderlichen Reinigungs- und Zubereitungsarbeiten durchgemacht hat, nicht mehr weiß erscheint. Ein Strang aus dem Spinnprozeß für den Gebrauch fertig hervorgehender Baumwolle sieht vielmehr recht unscheinbar aus; er muß für die meisten Zwecke von neuem gereinigt und gebleicht werden.

Man sieht also, daß Reinigungsmethoden chemischer Art auch bei der Baumwolle Anwendung finden und zugleich, daß es die allgemein

üblichen, daher bei anderen Rohstoffen schon besprochenen sein werden. Nur ist daran zu erinnern, daß die anzuwendenden Mittel auch über die beabsichtigte Reinigung hinaus Veränderung bewirken können.

Wie die Schwefelsäure die Glyzeride nicht nur reinigte, sondern auch Sulfosäuren bildete, so können die Alkalien nicht nur Schmutz entfernen, sondern auch hochmolekulare Verbindungen, wie Zellulose, spalten.

Das letztere kommt hier in Betracht und mit dem Erfolg der Bildung einer in mancher Beziehung besseren Substanz aus Zellulose. Der Vorgang wird demgemäß als Veredelung bezeichnet, bis man näher anzugeben weiß, wie er verläuft und wozu er führt. So steht es mit der sogenannten «Mercerisation» der Baumwolle, über die bis jetzt etwa folgendes zu bemerken ist.

Im Jahre 1850 nahm John Mercer ein englisches Patent auf Veredelung von Baumwolle und ähnlichen Faserstoffen durch Behandlung mit Alkali sowie mit Schwefelsäure oder Chlorzink; daher die Bezeichnung: «Mercerisieren». Er fand, daß namentlich Natronlauge von etwa 30° Bé bei gewöhnlicher Temperatur die Eigenschaften der Baumwolle merklich verändert, und daß Erwärmung den Vorgang verlangsamt, während er durch Abkühlung beschleunigt wird. Nach dem Auswaschen war die Baumwolle erstens dichter und fester, zweitens geeigneter, Farbstoffe anzunehmen.

Erst 46 Jahre später fing diese wichtige Beobachtung an, ein Verfahren von allgemeiner Brauchbarkeit zu werden. Die Verzögerung erklärt sich daraus, daß sich die Faser bei der Behandlung in störender Weise zusammenzog — um $^1/_5$—$^1/_4$ der Länge.

Im Jahre 1895 zeigten dann Thomas und Prevost in Krefeld, daß man dies vermeiden könne, wenn die Faser während der Behandlung gestreckt wird, und daß sie dann seidenartigen Glanz bekommt. Seitdem ist die Sache Gegenstand vieler Patente und einiger wirklicher Verbesserungen geworden. Demnach ist wesentlich:

1. Man wählt diejenige Stärke der Lauge und die Temperatur, bei welcher die Zusammenziehung der Faser die stärkste ist, wenn man sie frei läßt.

2. Man verhindert die Zusammenziehung durch Einspannen bzw. Strecken, so daß die ursprüngliche Länge der Faser erhalten bleibt.

Nachher wird gebleicht. Bei den Vorgängen vermindert sich das Gewicht der Baumwolle, weil die sogenannte Cuticula, die Oberhaut, abgeht.

Der Hauptvorgang aber ist eine chemische Veränderung der Zellulose. Die entstehende Substanz ist ein Spaltungsprodukt und hat andere Eigenschaften. Sie ist für Färbereizwecke bedeutend wertvoller, weil alle Farben besser zur Geltung kommen.

Auch kann der Mercerisierungsprozeß ebenso mit fertig gewebtem Stoff, wie mit dem Baumwollstrang vorgenommen werden. Demgemäß färben sich auch die Gewebe erheblich besser, nachdem sie im eingespannten Zustande mit Natron behandelt wurden.

Merkwürdig ist nun wieder, daß der Glanz am stärksten bei gewissen Arten, bei der sogenannten langstapeligen Baumwolle, auftritt so daß im Betriebe allgemein ägyptische (Mako-) Baumwolle verwendet wird, wenn der Glanz hervortreten soll. Es sind also wieder Unterschiede des Vorkommens, welche für diese oder jene Behandlung geeignet machen.

Danach steht fest, daß die Zubereitung der Zellulose für die großen Betriebe der Spinnerei, Weberei und Färberei durchaus nicht rein mechanischer Natur ist. Die Chemie kommt dabei schon jetzt in Betracht, und es ist als ihre Aufgabe anzusehen, daß die Zellulose, welche im Inlande reichlich vorkommt, ebenso zweckmäßig zubereitet wird wie die Baumwolle, die wir aus fernen Ländern herholen müssen.

Im wesentlichen handelt es sich dabei um Trennungsverfahren, durch welche Zellulose, ohne Schädigung ihrer Eigenschaften, von Eiweiß und gummiartigen Stoffen befreit wird. Durch Anwendung solcher Verfahren auf Flachs, Hanf, Nessel usw. würde eine Umwälzung herbeigeführt, wie durch die Einführung des Rübenzuckers an Stelle des Rohrzuckers.

Auch im folgenden tritt wieder eine solche Umwälzung, die durch Benutzung einheimischer Rohstoffe bewirkt ist, hervor. Bei der Zubereitung von Zellulose für den zweiten technisch wichtigen Zweck hat man sich allmählich von gewissen Vorkommen unabhängig gemacht; man benutzt jetzt das verbreitetste und gewöhnlichste Vorkommen mit gutem Erfolge, nach Zubereitung auf chemischem Wege.

Papier.

Die zweite Benutzung von Zellulose ist diejenige für Papier, und dabei tritt eine große Veränderung hervor, wenn man die Anfänge der Papierbereitung mit dem heutigen Zustande vergleicht.

Papier ist die Bezeichnung für ziemlich verschieden aussehende Dinge, welche sich bei näherer Betrachtung als natürliche Zellulosegebilde, oder als Stoffe, die man aus Zellulose gemacht hat, ergeben.

Seit den ältesten Zeiten, mindestens 600 Jahre vor Christi Geburt, hat man Papier aus der Papyrusstaude, «papyrus antiquorum», «cyperus papyrus», gemacht; dies ist in Europa bis zum 11. oder 12. Jahrhundert gebräuchlich gewesen.

Jetzt ist die Staude eine botanische Seltenheit geworden; nur noch

am oberen Nil, im Euphrattale und in Sizilien, bei Syrakus, wird sie in größerer Menge gefunden.

Sie wuchert bei Syrakus üppig an den Ufern eines kleinen Flusses, des Anapo, welcher noch heute das plötzliche Anschwellen zeigt, von dem Schiller in der «Bürgschaft» spricht, indem er das Hindernis für den zurückeilenden Möros beschreibt.

Die Pflanze treibt abgerundet-dreiseitige Stengel von 2—5 m Länge, welche im unteren Teile ein weißes mit Gefäßbündeln durchsetztes Mark enthalten (vgl. Figur 119).



Fig. 119. Papyrus.

Dieses ausgeschälte Mark wurde im frischen, noch feuchten Zustande mit besonderen Schneideinstrumenten in dünne Schichten zerteilt, welche man dann auf ebener Unterlage zu zusammenhängenden Blättern verband. Dies geschieht schon mit Hilfe des natürlichen Klebstoffs, der in dem Marke enthalten ist, wenn man erst eine Anzahl solcher Schichten dicht nebeneinander legt, dann andere quer darüber hin, ebenfalls dicht nebeneinander, und nun zusammenpreßt. Auch kann man die Festigkeit durch Anwendung anderen Klebstoffs erhöhen und nach dem Trocknen die Oberfläche glätten, indem man mit Hämmern schlägt oder mit Elfenbein reibt. Die Blätter nehmen Tinte und Farbe gut an. In Syrakus werden sie noch jetzt als Kuriosität gemacht.

Ganz ähnlich kommt das chinesische sogenannte «Reispapier» noch heute zustande. Es besteht aus dem Mark von Aralia papyrifera, die namentlich auf Formosa wächst und in China verarbeitet wird. Das Mark wird mit großen, sehr scharfen Messern zerschnitten, für

kleinere Blätter querdurch, für größere mit besonderer Kunstfertigkeit der Länge nach und spiralförmig.

Beides sind Beispiele von natürlichen Zellulosegebilden, die sich zur Aufnahme von Schriftzeichen eignen. Auch für Malerei sind sie gute Unterlage; es ist sogar das Reispapier in China für Aquarellmalerei sehr beliebt, wie es denn auch bei uns für bunte Waren, besonders für künstliche Blumen, Verwendung findet. Die Größe derartiger Papiere ist aber beschränkt und der Umfang der Produktion nicht weniger.

Dadurch sind also nur die Anfänge der Sache bezeichnet; es ist die Benutzung natürlicher Zellulosegebilde in Form von Schnittstücken.

Wesentlich anders ist das ebenfalls schon sehr alte Verfahren, zerstoßene oder zerriebene Pflanzenfasern dadurch zu Blättern zu vereinigen, daß man sie mit Wasser zu einem Brei anrührt und auf Formen schöpft, welche siebartig beschaffen sind, also das Wasser durchlassen und den Faserbrei zurückhalten.

Dabei zeigt sich von neuem die Fähigkeit der reinen Zellulose, sich mechanisch zu verbinden, diesmal nicht zu Fäden, sondern zu einem dünnen Filz aus einzelnen Fasern. Dies hat der Sache eine sehr große Bedeutung gegeben.

Man sieht zunächst, daß durch Ablaufen des Wassers die Zusammenschließung der einzelnen Fasern erfolgt.

Das unscheinbare Blatt, welches entsteht, kann leicht verbessert werden. Durch Abpressen zwischen Wollfilzen bekommt es schon den nötigen Halt. Das Weitere ergibt sich aus der folgenden Besprechung der Papierfabrikation.

Wesentlich ist, daß viele Arten von Zellulose für Herstellung der Fasermasse benutzbar wurden und daß die Größe der herzustellenden Blätter nicht mehr von dem Vorkommen der Zellulose abhing.

Zunächst wird diese Größe bestimmt durch die sogenannte Form, d. h. das Sieb, auf welchem die Fasermasse von dem Wasser getrennt wird. Es ist aber weiter zu zeigen, wie sich aus diesen «Formen» Maschinen entwickeln, auf welchen Blätter von beliebiger Länge herzustellen sind.

Es handelt sich also bei dieser Art der Arbeit zunächst um die Arten dafür benutzbarer Zellulose, d. h. um die Rohstoffe für Papier dieser Art.

Historisch hat sich dies, wie folgt, entwickelt. Zuerst scheinen die Chinesen so gearbeitet zu haben, und zwar mit den Fasern der Bastrinde von Broussonetia papyrifera (Papiermaulbeerbaum). Sie sind dann übergegangen auf andere Bastrinden, auf Baumwollfasern,

auf Stroh und sogar auf alte Gewebe aus Baumwolle und Leinen, also auf Lumpen. Alle diese Rohstoffe sind Zellulose, und die meisten davon sind noch heute im Gebrauch.

Von China aus hat sich die Sache nach Asien, Ägypten, Kleinasien und Spanien verbreitet.

In Spanien geschah dies durch die Araber im 8. Jahrhundert, so daß z. B. im Jahre 710 «carta cottunea», d. h. Papier aus Baumwolle erwähnt wird.

Allgemeine Verbreitung aber haben in Europa erst die rückkehrenden Kreuzfahrer zu Wege gebracht im 12. und 13. Jahrhundert. Daran schließt sich auch die erste Fabrikation an.

In Deutschland wird im Jahre 1290 die der Familie Holbein in Ravensburg gehörige Papiermühle, welche Baumwolle und Abfälle von Geweben verarbeitete, erwähnt.

Gegenwärtig steht es so, daß in China und Japan noch eigentümliche Rohstoffe verarbeitet werden, nämlich:

Broussonetia papyrifera (Kodzu),
Wickströmia canescens (Gampi),
Edgeworthia papyrifera (Mitsumata).

Die mittlere, sogenannte Bastrinde dieser Stauden wird sorgfältig von der äußeren Rinde und vom Mark befreit, mit Kalk gekocht, wiederholt gewaschen, zu zartem Brei zerrieben und zerschlagen, bis sie auf Formen geschöpft werden kann.

Die so hergestellten Papiere zeichnen sich durch große Festigkeit und eigentümlichen, seidenartigen Glanz aus. Das bedeutet: die erwähnten Pflanzen eignen sich besonders zur Gewinnung von Zellulose, die für Papier zu verarbeiten ist.

Man macht aus ihnen feines Papier durch besonders einfache Verfahren. Also wird man zunächst wieder auf ein ausländisches Material gewiesen, ähnlich wie bei textiler Zellulose auf Baumwolle. Denn bei uns, in Europa, sind die genannten Pflanzen, welche so leicht einen geeigneten Papierstoff liefern, nicht in lohnender Weise zu ziehen, wie genügende Kulturversuche ergeben haben.

Andere, bei uns heimische Holzarten, auch Stroh und Schilf, mit denen man viele Proben ausführte, liefern allerdings Papier, doch ist dessen Beschaffenheit nicht genügend, wenn in der angegebenen Weise gearbeitet wird. Man wird aber nachher sehen, daß viele Holzarten, Stroh und Schilf, sehr gut für Papier zu gebrauchen sind, wenn man ein anderes Verfahren anwendet. Es ist daraus wieder abzuleiten, daß jeder an und für sich geeignete Rohstoff seine besondere Zubereitung verlangt, die nicht immer leicht zu finden ist, obwohl sie nachher sehr einfach erscheint.

Das von China übernommene Verfahren — im wesentlichen Reinigung durch Kochen mit Alkali unter gewöhnlichem Druck — erwies sich inzwischen als genügend für ein schon erwähntes, auch uns zu Gebote stehendes Material, nämlich für die bereits gebrauchten Gewebe, die aus Flachs, Hanf und Baumwolle gemacht waren, also für Lumpen, die aus Zellulose bestehen, auch Hadern genannt werden.

In dem letzteren Umstande, daß der Rohstoff aus Zellulose besteht, liegt das Gemeinsame bei aller sonstigen Verschiedenheit.

Dies bleibt auch bei weiteren zu besprechenden Veränderungen des Verfahrens das Wesentliche; der Rohstoff der Papierfabrikation ist immer Zellulose, während andere Faserstoffe, die in der Textilindustrie ebenso wichtig sind, aus diesem Zusammenhange ein für allemal ausscheiden. Es sind die Faserstoffe tierischen Ursprungs, also Wolle, Seide, Haare usw.; sie sind für den Verfilzungsprozeß, der zu Papier führt, nicht zu gebrauchen.

Dagegen sind die Lumpen, auf die man zufällig gekommen ist, und die auf den ersten Blick als etwas Unbedeutendes erscheinen, nach allen Erfahrungen der beste Rohstoff für Papier, vorausgesetzt, daß sie aus Zellulose und namentlich wenn sie aus den Fasern von Flachs, also aus gebrauchtem Leinen, bestehen.

An diese knüpft also das erste derjenigen Verfahren an, die bei uns Papier im großen Maßstabe liefern.

Sie müssen zunächst sortiert werden, mit Rücksicht darauf, daß wollene und andere tierische Stoffe unbrauchbar, also auszusondern sind, und daß weiße leinene besser zu verwenden sind als gefärbte.

Dann tritt nach vorläufiger Zerkleinerung eine gründliche Reinigung ein, welche anhaftendes Fett zu verseifen und damit allen Schmutz zu beseitigen, dann aber außerdem die Farbstoffe, sowohl die natürlichen der Rohstoffe, als die durch Färben zugeführten, zu entfernen hat.

Dazu dient Behandlung mit alkalischer Lauge in der Wärme, wobei zweckmäßig rotierende Kessel angewendet werden.

Der gezeichnete Apparat besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, welche durch Bewegung eines Zahnrades auf Rollen in Umlauf gesetzt werden (vgl. Figur 120).

Er läßt erkennen, in welcher Weise die Lauge, welche Verunreinigungen aufgenommen hat, passend abzuleiten ist, so daß diese suspendierten und gelösten Stoffe nicht wieder von der porösen Fasermasse zurückgehalten werden.

Der innere, durchlöcherte Zylinder hat Zuführung für die Lauge und für den Dampf, welche beide nacheinander zugeleitet und im Innern durch drei Teilrohre nach allen Seiten verspritzt werden. Die

durch den Dampf ausgespülte unreine Lauge fließt durch den Siebzylinder in den umgebenden Zylinder und kann da jederzeit abgelassen werden.

Zum Entnehmen der so gereinigten und zum Beschicken mit zu reinigenden Lumpen dient die Kappe des äußeren Zylinders, welche mit Hilfe des Laufkrahns entfernt und wieder angefügt wird.

So erhält man aus sehr ungleichem Rohstoff ein ziemlich gleichmäßig aussehendes, wenn auch nicht ganz weißes Material, welches

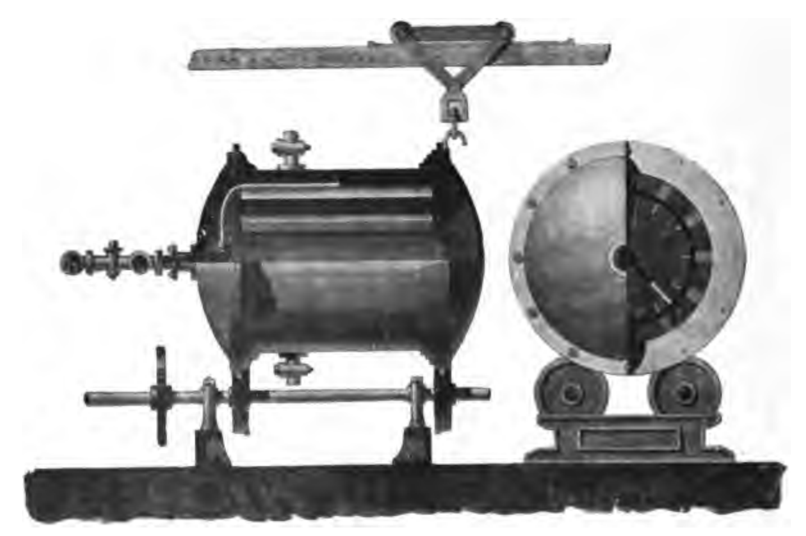


Fig. 120. Papierkocher.

nun in feine Einzelfasern aufzulösen ist, bevor man es weiter verarbeiten kann.

Die Zerfaserung einer Masse, die, wie der aus leinenen Hadern bestehende Rohstoff der Papierfabrikation, künstlich verwebt oder auch zufällig verwirrt wurde, ist eine nicht bloß hier zu lösende Aufgabe. Sie gehört auch zur Zubereitung der Schießbaumwolle. Denn da wird Baumwolle in Form von Abfällen der Spinnerei, also zufällig verwirrte Baumwolle, mit Nitriersäure behandelt und muß nachher zerfasert werden, damit man ordentlich waschen und weiter verarbeiten kann.

In allen derartigen Fällen dienen Apparate, die bekannt sind unter dem Namen der «Holländer».

Die Zerfaserung der Lumpen erfolgt in zwei Abschnitten. Demgemäß unterscheidet man Halbzeug und Ganzzeug für die Papierbereitung.

In beiden Abschnitten ist der benutzte Apparat derselbe, nur die Art des Arbeitens verschieden.

Die sogenannten «Holländer», die Zerfaserungsapparate, sind große, oval gestaltete Bottiche, die durch eine in der Mitte angebrachte, nicht bis zu den Wandungen gehende Scheidewand in zwei Teile zerlegt sind. Auf der einen Seite der Scheidewand befindet sich die Zerfaserungsvorrichtung, weshalb man diese Seite als die Arbeitsseite, die andere als die Laufseite bezeichnet. Die Vorrichtung besteht aus einer mit Messern besetzten, schnell um ihre Achse laufenden Walze und

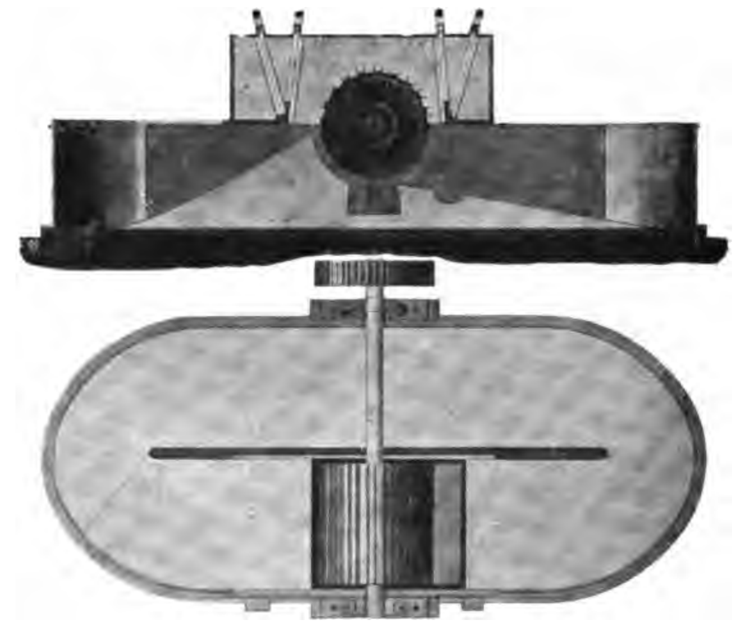


Fig. 121. Holländer.

einem darunter liegenden Grundwerk, das ebenfalls aus Schienen oder Messern besteht (Figur 121).

Nachdem die zu zerfasernde Masse mit Wasser in den Bottich gebracht ist, setzt man die Walze in Bewegung. Die Messer derselben ergreifen dann die Fasermasse und nehmen sie auf ihrem Wege mit, bis sie von dem Grundwerk angehalten und dadurch zerrissen wird. Die nicht völlig, aber teilweise zerrissenen Fasern gehen mit dem in Bewegung gesetzten Wasser rundum über die Laufseite hin und kommen wieder vor die Walze. Dies wiederholt sich, bis alles gleichmäßig und ziemlich klein geworden ist, d. h. bis «Halbzeug», halbfertige Masse, vorhanden ist.

Das Halbzeug wird dann durch Abschleudern von der Hauptmasse des Wassers befreit und gebleicht, d. h. durch starke Oxydationsmittel von denjenigen Farbstoffresten befreit, welche der Zersetzung beim Kochen mit kaustischer Lauge entgangen sind.

Dieses Bleichen kann mit gasförmigem Chlor geschehen, indem man das Halbzeug in Kammern zu dünnen Schichten aufhäuft und das Gas einleitet. Dies ist sogar der Hauptzweck, für welchen Chlor verflüssigt und als solches verwendet wird; doch ist man von diesen Versuchen oft wieder zum Chlorkalk zurückgekehrt, weil die Einwirkung schwer zu regeln ist und das Halbzeug bei zu starker Einwirkung brüchig wird (vgl. Eigenschaften der Zellulose).

Chlorkalk mit seiner leicht zu regelnden Oxydationswirkung ist das für alle Bleichzwecke, so besonders auch hier, in größtem Umfange verwendete Mittel: auf 100 Kilogramm Halbzeug kommen 1—2 Kilogramm Chlorkalk, dessen Wirkung durch etwas Säure beschleunigt werden kann.

Der Verbrauch ist im ganzen ein so großer, daß die Herstellung von Chlor in den beiden bekannten Formen — als flüssiges Chlor und als Chlorkalk — im wesentlichen von den Industrien, welche Zellulose zu bleichen haben, bedingt wird.

Bevor man nun weitergeht, muß das anhaftende Chlor sowie die entstandene Salzsäure völlig entfernt werden, weil sonst dadurch die Zellulose selbst angegriffen, «die Faser brüchig» wird.

Dies macht bei der Beschaffenheit des Materials — da man es mit einer schwammartig aufsaugenden Masse zu tun hat, einige Schwierigkeit. Man dämpft aus bei Temperaturen von 40—100° C. unter allmählicher Steigerung und verwendet außerdem gewöhnlich «Antichlor».

Unter Antichlor versteht man Salze, die leicht durch Chlor oxydiert werden, also dieses entfernen, ohne daß störende Einflüsse sich geltend machen; z. B. hat man:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\,HCl}$$

Natriumsulfit und Natriumhyposulfit sind daher in diesem Sinne viel verwendete Salze, nach deren Zusatz natürlich von neuem auszuwaschen ist. Durch alle diese Vorgänge ist dann die Fasermasse in ihrem Zusammenhange weiter gelockert, so daß man im «Holländer» neuen Erfolg erzielt, namentlich wenn man die Walze näher an das Grundwerk stellt, die Messer mehr aneinanderrückt und die Zahl der Umläufe vermehrt.

Mit solchen Veränderungen kommt also derselbe Apparat oder ein mit feineren Einrichtungen vesehener Holländer zur Anwendung, um das gebleichte Halbzeug zu verwandeln in Ganzzeug, d. h. eine Faser-

masse, in der man mit bloßem Auge kaum mehr die einzelnen Fasern unterscheidet, und die sofort verfilzt, ein zusammenhängendes Ganze bildet, wenn man das Wasser entzieht, während sie mit Wasser immer wieder breiartig wird. Sie ist nun weiter zu formen.

Ehe man dazu übergeht, sind häufig noch gewisse Fehler der Masse zu beseitigen. Auch erhält sie nicht selten Zusätze, je nach der Art des Papieres, welches hergestellt werden soll.

Als Fehler sind Knoten und runde Körperchen anzusehen, die bisher mit durchgegangen sind und in dem Papier Ungleichheiten ausmachen würden. Sie können abgesiebt werden; nur muß man dabei die Masse in Bewegung setzen, weil sie in Ruhe auf jedem Siebe einen Filz bildet.

Die sogenannten «Knotenfänger» sind also ihrem Wesen nach Siebvorrichtungen mit Bewegung der Masse; z. B. hat man einen siebartig durchbrochenen oder mit lauter schmalen Schlitzen versehenen Zylinder, in welchen die Papiermasse eingeführt und dann stark umgetrieben wird.

Infolgedessen schleudert man alle Fasern durch die Schlitze nach außen in das größere, umgebende Gefäß, während die Knoten in dem Zylinder zurückbleiben. Den Apparat sieht man auf der Figur 122.

Über die Zusätze gilt folgendes. Trotz der Behandlung mit kaustischer Lauge und mit Bleichmitteln ist die Masse selten ganz weiß. Man hebt daher den gelblichen Ton dadurch auf, daß man geringe Mengen blauer Farbstoffe zusetzt. Ultramarin, Smalte u. dgl. geben die «Komplementärfarbe».

Ferner wird vor der Formung zu Blättern «geleimt», sofern man nicht durchlässiges Filtrierpapier machen will. Die Masse, die nur aus Fasern besteht, liefert einen Filz, der Flüssigkeit durchläßt und ausfließen läßt, also zur Aufnahme von Schriftzügen nicht geeignet ist.

Um Schreibpapier herzustellen, setzt man gewöhnlich Harz und Leim zu, also Stoffe, welche die Fasern zu dichterer Masse verbinden. Insbesondere wird Harz, d. h. Fichtenharz oder Kolophonium für diesen Zweck durch Behandlung mit Alkalien zubereitet. Das Harz enthält Abietinsäure und ähnliche Säuren in Form von Anhydriden. Diese gehen bei Behandlung mit Soda in Natronsalze über und liefern die Harzpräparate, welche sich zum Dichtmachen des durchlässigen Papierfilzes eignen.

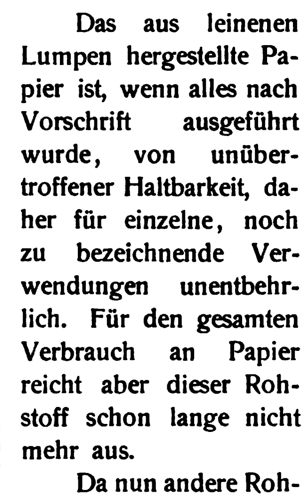
Außerdem kommt Stärkemehl häufig zur Verwendung, auch Dextrin und anorganische Salze, welche die Masse schwerer machen, infolgedessen auch dem fertigen Papier mehr Körper geben. Auf diese Zusätze ist bei der Formung zurückzukommen, da sie vielfach erst in

Verbindung mit dem Formungsvorgange gegeben werden; auch die Färbung gehört dazu.

Hier sind zunächst die anderen Arten von Papierzeug zu erwähnen, die man in großem Maßstabe herstellt, umsomehr als das Papierzeug aus Hadern nur für bestimmte Zwecke allein verwendet wird, für sehr viele Zwecke aber Vermischung mit den Papierzeugen aus Holz usw. eintritt.



Fig. 122. Knotenfänger.



Das aus leinenen Lumpen hergestellte Papier ist, wenn alles nach Vorschrift ausgeführt wurde, von unübertroffener Haltbarkeit, daher für einzelne, noch zu bezeichnende Verwendungen unentbehrlich. Für den gesamten Verbrauch an Papier reicht aber dieser Rohstoff schon lange nicht mehr aus.

Da nun andere Rohstoffe durch die beschriebenen einfachen Verfahren nur dann brauchbar werden, wenn sie von Hause aus geeignet sind, wie z. B. die Bastrinde des Maulbeerbaums, so mußten bei uns neue Verfahren ausgearbeitet werden, welche gestatteten, jede Art von Zellulose in Papier zu verwandeln, namentlich diejenige des Holzes.

Dieses Material hat allerdings viele Schwierigkeiten dargeboten, die nur allmählich zu überwinden waren. Im ganzen ist aber beim Papier die Aufgabe gelöst, welche betreffs der textilen Zellulose noch vorliegt, nämlich jede Art des überhaupt für den einen oder anderen Zweck geeigneten Rohstoffs der allgemeinen Benutzung zugänglich zu machen.

Auch sehen wir denselben Wettstreit der mechanischen und der chemischen Mittel wie bei der Zubereitung von Zellulose für Textilzwecke. Auch bei den Versuchen, Papierstoff aus Holz als dem

verbreitetsten Material zu machen, hat man zuerst mit mechanischen Mitteln Erfolge erzielt, die allgemein brauchbar wurden, nämlich dadurch, daß man das Holz in passender Weise zerfaserte und nur Wasser als Reinigungsmittel anwendete.

Dies führt zu dem Holzschleifstoff, der sich in der Papierfabrikation dauernd eingebürgert hat. Einen Maßstab für die Absonderung anderer Stoffe von der Holzfaser gibt der Umstand, daß man $1^1/_2$—2 kg Holz gebraucht, um 1 kg Schleifstoff zu erhalten.

Junges, frisches Holz eignet sich besser für die Reinigung als altes. Immer sind zuerst Rinde und Astknoten zu entfernen. Am besten sind geeignet: Tanne, Fichte, Espe und Linde; aber auch Birke und Buche werden benutzt.

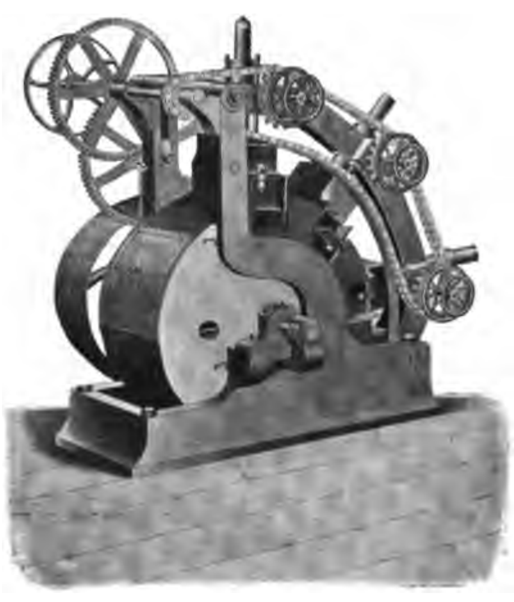


Fig. 123. Holzschleifmaschine.

Der Schleifapparat ist im wesentlichen ein feinkörniger Sandstein von 1,5 m Durchmesser, der in rasche Drehung versetzt wird.

Gegen diesen preßt man durch Kasten usw. die zugeschnittenen Holzblöcke in der nachstehend gezeichneten Weise (Fig. 123).

Der dadurch abgeschliffene Holzstoff wird beständig von dem Schleifstein abgespült, indem Wasser durch ein Spritzrohr zutritt.

In dem weiter entwickelten Betriebe wird dieser Schleifapparat mit mehreren Vorrichtungen, welche den Schleifstoff verfeinern und sortieren, verbunden. Zunächst wird die Hauptmasse des Wassers entfernt. Der Brei fließt durch eine Leitung in einen Bottich, in welchem ein mit Greifern versehener Siebzylinder umläuft. Das Wasser fließt ohne Schwierigkeit durch das Sieb in das Innere des Zylinders und wird von dort abgeführt, während die auf dem Zylinder angesammelte Masse durch die Bewegung weitergeführt wird bis zu einer auf der anderen Seite angebrachten geneigten Bahn. Der noch sehr grobe

und ungleiche Holzschliff kommt dann auf ein aus zwei horizontal liegenden Steinen bestehendes Mahlwerk.

Die dort verfeinerte Masse wird transportiert und kommt in das Innere von Siebzylindern, welche die Masse von Wasser befreien und sortieren, insofern die Siebe verschieden fein sind. Sie haben 4—100—6000 Öffnungen auf den Quadratzentimeter.

Diese weiteren Einrichtungen sind durch die Figur 124 erläutert.

Alle so hergestellten Fasermassen aus geeignetem Holz zeigen nun die Eigenschaft, auf die es in erster Linie ankommt; sie bilden einen zusammenhängenden Filz, den sogenannten Papierstoff, den man durch Wasser wieder zerlegen und weiter verarbeiten kann.

Der erste, so erzielte Erfolg läßt sich also durch Verbesserung der angewendeten Mittel vollständiger machen. Demgemäß fehlt es nicht an Sortierapparaten, welche den Holzschleifstoff gleich-

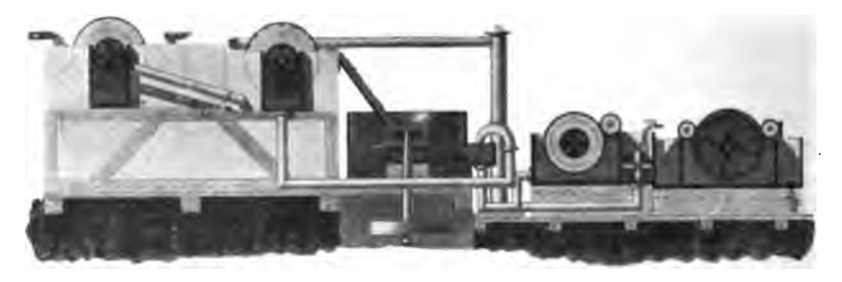


Fig. 124. Darstellung von Holzschleifstoff.

mäßiger und besser machen. Dabei wird von neuem mit Wasser gewaschen und die Trennung in feinere und gröbere Fasern durch Anwendung übereinandergestellter Siebe gründlich vollzogen, wie Figur 125 zeigt.

Auf Siebunterlagen oder durch Trockenvorrichtungen erhält man Blätter, die dem Papier um so ähnlicher werden, je feiner die ausgesonderten Fasern waren. Diese Blätter lassen sich ziemlich gleichmäßig machen; sie sind alle von papier- oder pappeartigem Aussehen, aber nicht etwa als solche zu gebrauchen.

Es ist ein Papierstoff, der im Gemenge mit besserem Ganzzeug auf Papier zu verarbeiten ist.

Durch den Prozeß des Waschens der Holzfaser mit Wasser ist zwar vieles entfernt worden, wie schon durch das Verhältnis 1 aus $1^1/_2$—2 Holz angegeben wurde, aber natürlich nicht alles, was die Zellulose begleitet. Man hat mehr oder weniger feine, ziemlich gut verfilzende Holzfaser erhalten, mit den im Wasser unlöslichen in-

krustierenden Stoffen. Die letzteren geben eine unverkennbare Färbung und werden, beim Versuch sie zu bleichen, oxydiert. Die dadurch eintretende dunklere Färbung ist ein Zeichen von Veränderungen, welche sich durch die ganze Masse erstrecken.

Diese Veränderungen lockern natürlich den Zusammenhang des Ganzen, der schon kein besonders fester ist, noch mehr. Da nun die Oxydation, also auch der Sauerstoff der Luft, Veränderungen hervorbringt, so ist die verholzte Faser, wie sie in dieser Form vorliegt, für gutes Papier nicht genügend. Man muß voraussehen, daß daraus hergestelltes Papier mehr und mehr beim Gebrauche zerfällt.

Nichtsdestoweniger findet solche verholzte Faser als Zusatz zu

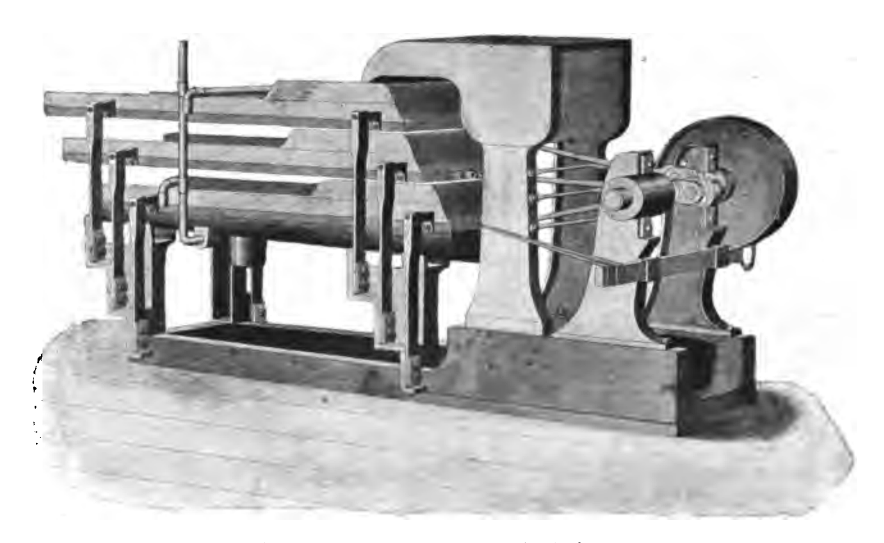


Fig. 125. Sortierapparat für Holzschleifstoff.

dem aus Leinenhadern gefertigten Papierstoff Verwendung, und zwar so, daß man 20, auch 50 und mehr Prozent zusetzt, wobei freilich die von Schreibpapier verlangte Beschaffenheit nicht mehr zu erzielen ist.

Für feines, weißes Schreibpapier bleibt also zunächst das aus Lumpen hergestellte Ganzzeug das beste, wenn auch nicht das einzige Material.

Außer dem zuerst erwähnten Filtrierpapier und dem Schreibpapier gibt es aber im Verkehr noch viele Sorten, unter denen in erster Linie Druckpapier zu nennen ist. Viele durch Druck verbreitete Nachrichten haben nur vorübergehenden Wert, so daß die Haltbarkeit des Papiers nicht verlangt wird. Dies trifft für die meisten Zeitungen zu, so daß

kein Bedenken vorliegt, den Holzschliff in der bezeichneten Weise für Zeitungspapier zu verwenden; schon dadurch hat er großen Absatz.

Dem Ursprunge nach ähnlich, in der Beschaffenheit so viel besser, daß die Benutzung für Schreibpapier und für besseres Druckpapier möglich wird, ist die Holzzellulose, d. h. ein Präparat, welches aus geeignetem Holz gewonnen wird, indem man auch die «inkrustierenden», in Wasser unlöslichen Stoffe entfernt. Dazu bedarf man erstens chemischer Einwirkung, welche im wesentlichen durch kaustische Alkalien, durch schweflige Säure und durch Schwefelalkali vollzogen wird. Außerdem muß höherer Druck in geschlossenen, besonders hergerichteten Apparaten in Anwendung gebracht werden.

Nur durch letztere Neuerung ist es möglich geworden, die Wirkung der kaustischen Alkalien, die unter gewöhnlichem Druck schon allgemein angewendet war, so zu steigern, daß die Zellulose von allen Nebenstoffen befreit wird, ohne selbst zu leiden, und auf diesem Hilfsmittel beruht das Wesentliche aller neuen Methoden der Papierstoffbereitung. Die Spannung des Wasserdampfes hilft ebenso bei der Auflockerung der Holzfaser wie bei der Absonderung der Nebenstoffe.

Unter den letzteren gibt es in Wasser unlösliche, den Zellulosefasern fest anhaftende Stoffe, die man als inkrustierende bezeichnet und bei diesem Prozesse als besondere Absonderung erkennt.

Die Erhöhung des Drucks ist von allgemeinem Werte bei derartigen Prozessen und findet mancherlei Anwendung.

Das chemische Agens kann das schon mehrfach für Reinigung angewendete Natron sein; aber die dafür benutzten Apparate sind Zylinder aus Eisenblech, welche Druck aushalten und während der Arbeit geschlossen werden. Das zerkleinerte und passend hergerichtete Holz kommt zunächst in einen Zylinder aus durchlochtem Blech und mit diesem in den äußeren, mit Natronlauge zu beschickenden, stark gearbeiteten Zylinder (vgl. die Figur 126).

Die Lauge enthält nur wenige Prozente kaustischen Natrons; aber der allmählich gesteigerte Druck bringt eine vollständige Zerfaserung des Holzes zustande, und dann tritt Einwirkung auf die inkrustierende Substanz ein. Terpentinöl entweicht, und der Geruch nach Vanillin wird bemerklich; kurz, die verholzte Faser wird von den Nebenstoffen befreit, so daß die Zellulose freigelegt wird. Infolgedessen hat jede so behandelte Faser wesentlich andere Eigenschaften wie die durch Schleifen und Waschen mit Wasser erhaltene. Auf die Ermittelung der in solchen Verfahren anwendbaren Reagentien hat sich daher die Aufmerksamkeit alsbald gerichtet.

Bis jetzt steht die Sache wie folgt: außer kaustischem Natron,

welches schon bei den Lumpen und Hadern Verwendung fand, dienen jetzt dem Zwecke der Papierstoffbereitung Sulfite und andere Schwefelverbindungen. Also arbeitet man auf Natronzellulose, Sulfitzellulose usw. hin.

Die Natronzellulose, anfangs bräunlich gelb, wird durch Behandlung mit Chlorkalk wesentlich heller, ohne dadurch brüchig zu werden.

Die schweflige Säure findet in Form von Sulfit Verwendung; z. B. werden 50 Kilogramm Holz nach vorheriger Zerkleinerung und halbstündiger Behandlung mit Dampf mit einem Gemisch von

10 Kilogramm Calciumsulfit $Ca(SO_8H)_2$,
10 Liter Salzsäure und
200 « Wasser

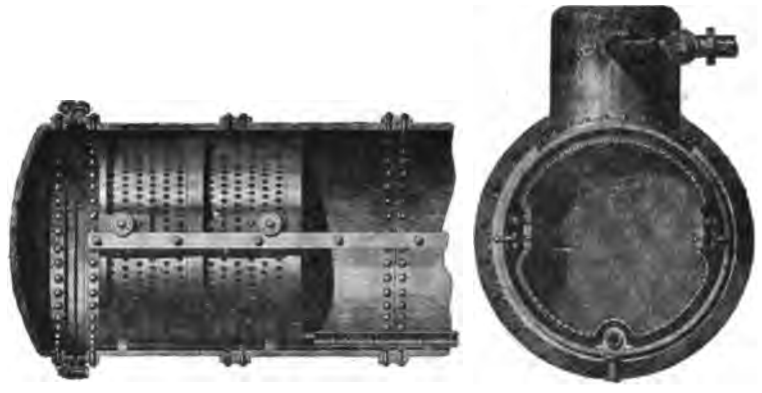


Fig. 126. Kaustische Holzverarbeitung.

behandelt, indem man etwa acht Stunden auf 110° in geschlossenen Apparaten erhitzt. Nachher wird zwischen Walzen zerkleinert, gewaschen und in Form dünner Platten getrocknet.

Das Calciumbisulfit wird dadurch hergestellt, daß man Schwefeldioxyd von Wasser aufnehmen läßt und mit dieser Lösung Türme, die Calciumkarbonat enthalten, langsam und lange berieselt. Es gibt nach Zusatz von Salzsäure beim Erhitzen unter Druck schweflige Säure ab, so daß diese Art des Arbeitens auf das Eisen des Kessels starken Angriff ausübt.

Stehende Kessel kann man im Innern ausmauern oder zementieren. Für liegende Kessel und für solche, die mit Rührapparat versehen sind, hat man gefunden, daß der durch Oxydation des Sulfits noch vor vollständiger Zerlegung entstehende Gips einen vortrefflichen, schützenden Überzug bildet. Jetzt also wird Gips von Anfang an aus der Lösung

abgeschieden, so daß er sich als gleichmäßige Schicht an die innere Wandung anlegt. Vielfach werden die Wände durch Auskleiden mit Bleiblech geschützt. Es ist dann in beiden Fällen nur darauf zu achten, daß die Schicht anschließend und ganz bleibt, so daß nicht an einzelnen Stellen der Angriff auf das Eisen erfolgt.

Dieser Angriff führt zur Bildung von Eisensalzen, welche auch das Produkt unschön färben und schädigen. Dieses soll ja möglichst farblos und leicht sein. Es ist sogar im reinen Zustande spezifisch leichter als Papierstoff aus Lumpen.

Den Kessel mit Gipskruste zeigt die Figur 127.

Die sogenannte Sulfitzellulose wird in Platten von großer Feinheit erhalten, die fast wie Papierblätter aussehen, bei durchfallendem Lichte freilich große Ungleichheiten zeigen. Sie sind eben noch kein fertiges

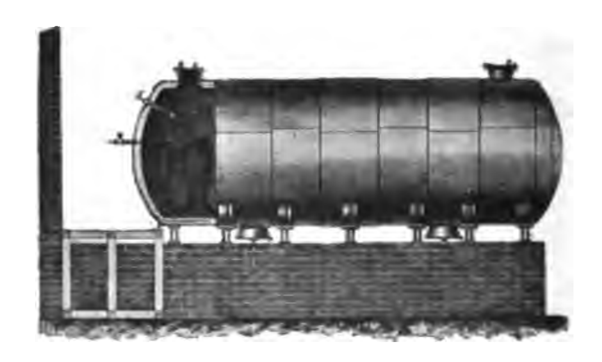


Fig. 127. Kessel für Sulfitzellulose.

Papier, sondern mit anderen Papierstoffen, mit besseren und mit geringeren, auf Papier zu verarbeiten.

Neue Materialien für Papierfabrikation sind es, die auf diese Weise erhalten werden, und was zunächst bei dem Holze durchgeführt wurde, hat sich nachher auf viele andere natürliche Vorkommen der Zellulose übertragen.

Durch Anwendung chemich einwirkender Stoffe unter passend gewähltem Druck werden Stroh, binsenartige Gräser usw. mit besserem Resultate verarbeitet, als es bei den anfangs erwähnten Versuchen unter gewöhnlichem Druck möglich war.

Ein Beispiel dafür ist die unter dem Namen »Esparto« namentlich in England verarbeitete Stipa tenacissima. Diese Grasart ist zuerst von Spanien gekommen und wächst massenhaft an der Nordküste Afrikas, bei Algier und Tunis, dort »Halfa« genannt. Man kann sie mit Natron unter Anwendung geringen Druckes, mit $1^1/_2$—3 Atmosphären, auf-

schließen und nachher in Holländern verarbeiten, wenn vorher gehörig gewaschen worden ist. Auch dieser Stoff ist durch Chlorkalk zu bleichen.

Nun ist es aber schon nicht mehr nötig, besondere Gräser für diesen Zweck vom Auslande einzuführen. Wir verarbeiten große Mengen von Stroh auf Papiermasse nach diesen neuen Methoden.

Natürlich stellen solche neuen Arbeiten wieder allerlei neue Nebenaufgaben. Der Sulfitzellulosebetrieb liefert große Mengen von Laugen, welche Säuren und organische Stoffe aus dem Holze enthalten.

Diese letzteren sind gärungsfähig, so daß man angefangen hat, Spiritusgewinnung mit der Herstellung von Papierstoff zu verbinden.[1])

Meistens aber muß man die Laugen unschädlich machen und ablassen. Pilzbildungen in den öffentlichen Wasserläufen werden leicht dadurch veranlaßt. Einige dieser Pilze, z. B. Sphärotilus natans, sollen starke Laugen nicht vertragen, so daß wohl versucht wurde, die letzteren stoßweise abzulassen. Im allgemeinen ist jedoch starke Verdünnung und geeignete Neutralisation das Richtige.[2])

Die Laugen der Natronzellulose sind so alkalisch, daß man sie »regenerieren« kann. Sie werden eingedampft und kalziniert, so daß die in Suspension befindlichen organischen Stoffe verbrennen. Dann hat man das Alkali in Form von Karbonat und Salzen organischer Säuren. Daraus wird durch Kochen mit Kalk, welcher die Säuren bindet, wieder brauchbare Lauge gemacht.

In dem wiederholt regenerierten Natron häuft sich Schwefelnatrium an, wenn man Stroh verarbeitet, weil dessen Eiweiß zersetzt wird, und es hat sich gezeigt, daß dieses Schwefelnatrium ebenfalls wirksam ist. Deshalb setzt man neuerdings etwas Sulfat dem kaustischen Natron zu, damit durch Reduktion eine bestimmte Menge, etwa 12 %, Sulfid entsteht.

Die Arbeitsweise ist folgende: Weizen- oder Roggenstroh ist für Papier geeignet, während anderes Stroh zuviel Kieselsäure, welche Silikate bildet und dadurch störend wirkt, enthält. Das zerschnittene Stroh wird mit der Lauge unter starkem Druck in kugelförmigen Kesseln behandelt, welche während der Arbeit rotieren und mit überhitztem Dampf beschickt werden. Nachher ist anhaltend in Holländern zu waschen und schließlich mit Chlor zu bleichen.

Die abgehenden Dämpfe, sowohl die beim Öffnen der Kessel als die beim Kalzinieren der immer wieder zu benutzenden Lauge entstehenden, enthalten nun übelriechende Schwefelverbindungen und sind nicht leicht davon zu befreien.

---

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1910 S. 715.

[2]) H. Wichelhaus, Papier-Zeitung 1895 Nr. 38 S. 1180.



Solche Schwierigkeit tritt in der chemischen Industrie nicht selten ein und muß in irgendeiner Weise überwunden werden. Denn obwohl die Mengen der schwefelhaltigen Produkte in dem Gas- und Dampfstrom äußerst klein sind, wird doch, wenn man sie ohne Rücksicht auf die Nachbarschaft entweichen läßt, auf die Dauer eine solche Belästigung hervorgerufen, daß der Betrieb unmöglich wird.

Zunächst führt man die in Betracht kommenden Dämpfe deshalb in eine kontrollierbare Leitung und kühlt sie ab, so daß der Wasserdampf verdichtet wird. Man kann aber das so kondensierte Wasser auch nicht in die öffentlichen Wasserläufe entlassen, weil es stark riechende Ketonsulfoverbindungen oder Merkaptane enthält.

Man spritzt daher dieses Kondensationswasser erst gegen Zwischenwände, bevor es abläuft. Dadurch werden die flüchtigen Verbindungen zum Entweichen gebracht und mit den von der Kalzination kommenden Dämpfen in Feuerungen geführt, wo sie verbrennen. Allerdings genügt dazu nicht eine einzige Feuerung, weil die Dämpfe zu feucht sind; man verteilt sie auf sämtliche Feuerungen der Fabrik.

Im ganzen kann man sagen, daß die gangbaren Wege gefunden sind und daß die im Inlande reichlich vorhandenen Rohstoffe dieser Benutzung zugeführt wurden.

Unter den verschiedenen Arten von Zellulose, die demnach für Papier Verwendung finden, behalten einzelne ihren Vorzug. Es sind erstens, wie schon erwähnt, die Bastfasern von Broussonetia und anderen in China und Japan gezogenen Pflanzen; zweitens für unsere Zwecke textile Zellulose, d. h. Flachs, Hanf und Baumwolle, die in Form gebrauchter Gewebe zur Verfügung stehen, insbesondere leinene Lumpen und ungebleichte, rohe Baumwolle.

Daraus also machen wir die besten Papiere, d. h. diejenigen, die am wenigsten Nebenbestandteile enthalten, z. B. das Filtrierpapier. Es hat sich auch gezeigt, daß die Schreibpapiere, welche, wie erwähnt, Zusatz von Leim oder Harz erfordern, am haltbarsten sind, wenn sie wenig Aschenbestandteile enthalten. Für wichtige Dokumente, für Standesamtspapiere u. dgl. hält man also mit Recht darauf, daß sie aus leinenen Lumpen gemacht sind und wenig Nebenstoffe enthalten.

Abgesehen davon kommen für unseren, sehr großen Bedarf alle die genannten Rohstoffe in Betracht. Es gibt also mehrere Arten von Papierstoff, welche erhebliche Mengen von Aschen- oder anderen Nebenbestandteilen enthalten, nämlich Holzschleifstoff und die mit Hilfe chemischer Agenzien aus Holz, Stroh usw. hergestellten Zellulosen.

Auch diese werden schon für Schreibpapiere verwendet, so daß diese zwölf und mehr Prozent Asche enthalten. Noch mehr finden sie

für Druckpapiere, Packpapiere usw. Verwendung, so daß viel Unterschiede zu machen und durch Proben noch anzugebender Art zu ermitteln sind.

Die Formgebung bleibt nun zu erörtern. Das Formen geschieht:

1. Mit der Hand, indem man den Papierstoff auf die Form schöpft. Dazu wird der Stoff in einer großen Bütte in Bewegung gehalten. Man taucht die Handformen ein und schöpft auf denselben die durch den »Rahmen« begrenzte Menge. Dieser Rahmen ist eine auf der Form aufliegende und nur ihren Rand bedeckende, abnehmbare Leiste. Je dicker sie ist, um so stärker ist die Schicht des Papierstoffs, welche beim Schöpfen auf der Form bleibt, um so dicker wird also das trockene Blatt.

Im übrigen ist diese Form ein Gewebe oder ein Geflecht aus Messingdraht; die Maschen sind eng genug, um die Fasern zu halten und den Verfilzungsprozeß einzuleiten, während das Wasser langsam abfließt. Die Formen geben natürlich dem Papier das Gepräge ihrer eigenen Beschaffenheit.

Ist die Form ein aus parallel liegenden Drähten bestehendes Geflecht, so erscheint das Papier »gerippt«, weil sich auf dem Drahte stets weniger Masse ablagert als in den Zwischenräumen.

Ist die Form ein feines Gewebe, so verschwinden diese Streifen und erhält das Papier eine feingekörnte, ebene Oberfläche; es ist »Velinpapier«.

Näht man ferner auf die Form irgendwelche Schriftzeichen oder Bilder mit Draht auf, so setzt sich beim Schöpfen viel weniger Papierstoff auf diesen hochstehenden Zeichen ab, als daneben. Sie werden also durchscheinend. So entstehen in einfachster Weise die allgemein üblichen »Wasserzeichen« im Papier, durchsichtig wie die Rippenlinien.

Das auf der Form entstandene Blatt wird dann zwischen Filzplatten abgepreßt und so von der Hauptmenge des Wassers befreit. Darauf folgt Trocknen, indem man die Bogen in gehörig ventilierten Räumen aufhängt. Da hierbei die Oberfläche uneben wird, so muß schließlich zwischen Walzen geglättet und dabei von neuem gepreßt werden.

2. Maschinenpapier. Da diese Arbeit umständlich ist und Zeit erfordert, da ferner die Größe des Blattes abhängig ist von der »Form« und die letztere um so unhandlicher wird, je größer sie ist, so spielt daneben die Papiermaschine eine große Rolle.

Sie liefert endlose Streifen von beliebiger Breite, die man nach Bedürfnis abschneidet. Dies wird dadurch erreicht, daß man

1. dem Messingdrahtnetz, welches als Form den Papierstoff, in

Wasser aufgeschwemmt, kontinuierlich zugeführt bekommt, eine fortlaufende Bewegung gibt. Zu diesem Zwecke wird das Drahtnetz selbst als ein endloses Band hergerichtet und über Rollen geführt, so daß es in sich zurückläuft.

2. Der lose Papierfilz rückt mit dem Drahtnetz vor und wird durch die Luftpumpe entwässert sowie durch Pressung mit Wasserzeichen versehen. Gewöhnlich sind diese allgemein üblichen Zeichen auf besonderen Rollen in erhabener Arbeit angebracht und werden in den noch weichen Papierfilz in gewissen Abständen eingedrückt, weil aufgenähte die Bewegung hindern.

Aber auch die weiteren Arbeiten, die zur Fertigstellung gehören, werden durch diese ziemlich verwickelt aussehenden Maschinen fortlaufend verrichtet.

Der lose und sehr feuchte Papierfilz wird also durch eine mit Filz bespannte Walze abgetrocknet. Er hat dann soviel Festigkeit, daß er allein weitergeführt werden kann, und zwar führt man durch eine je nach der Beschaffenheit verschiedene Anzahl von Naßpressen, Trockenzylindern, Trockenpressen, Kalandern, womit die Appretur gegeben und das fertige Band aufgerollt werden kann.

Den ganzen Apparat gibt die umstehende Figur 128 wieder. Sie ist aber nur ein Beispiel der im allgemeinen sehr mannigfaltigen Papiermaschinen.

Wenn nun hierdurch die Herstellung einfachen Papiers in größtem Umfange ermöglicht wird, so bleibt die Handarbeit mit Formen unentbehrlich für feinere Zwecke aller Art.

Zunächst kann man mit Handformen beliebig dicke Massen, welche den Gang einer Maschine erschweren würden, schöpfen und steifes Kartonpapier machen. Daneben besteht aber der sogenannte »Karton« als steifes Papier für Schachteln usw.

Karton nennt man ein aus mehreren dünnen Papierblättern zusammengeklebtes Blatt. Der Unterschied gibt sich zu erkennen, wenn man verbrennt. Ein einzelnes Blatt gibt eine einzelne Kohlenschicht. Beim Verbrennen von Karton platzen die Schichten auseinander, weil die Leimmasse sie auseinandertreibt. Es entstehen 2, 3 und mehr Kohlenschichten. Karton ist also aus jedem Papier zu machen.

Unentbehrlich sind die Handformen für die große Zahl der Papiere, deren Nachahmung erschwert werden soll. Bei diesen ist die Sorgfalt der Herstellung so ausgebildet, daß der Massenbetrieb von Maschinen nicht dafür paßt. Die Nachahmung besonders hergestellter Papiere ist zu erschweren sowohl für private Benutzung als auch im öffentlichen Interesse. Denn erstens handelt es sich um Papier für

Wechsel, Aktien, Kreditbriefe usw. und zweitens um Banknoten, Kassenscheine und andere von Staats wegen ausgegebene Scheine.

Betrachtet man ein Papier der ersten Art genau, so erkennt man schon, daß dies nur in besonderer Weise gemacht sein kann, mit der Absicht, die Nachbildung zu erschweren.

Man erkennt verschlungene Wasserzeichen; man sieht, daß jedes Blatt eine bestimmte Größe, sowie Abteilung in weiße Partien und farbige Streifen erhalten hat — lauter Dinge, welche die Maschine nicht herstellt. Noch auffallender ist dies bei Papieren, die von Staats wegen ausgegeben werden und an Stelle von edlem Metall in öffentlichem Verkehr sind.

Da erkennt man den Schutz gegen Nachahmung nicht weniger in der Art der Herstellung des Papiers als in den darauf angebrachten Druck- und Schriftzeichen.

Die Herstellung erfordert besonders hergerichtete Handformen, die in systematischer Weise benutzt werden. Dafür ist folgendes maßgebend.

Indem die Papiermasse für solche Zwecke auf Handformen von bestimmter Größe geschöpft wird, gibt man ihr erstens Verzierungen und Zeichen, die schon als solche, z. B. als verschlungene oder andere »Wasserzeichen«, ihre Eigentümlichkeiten haben. Dann benutzt man die Form in zwei oder mehr Abschnitten teilweise, indem man sie zum Teil bedeckt und verschiedenartige Papiermassen aufbringt. Man verfährt z. B. wie folgt:

1. ein breiter Rand der Form wird bedeckt, so daß er beim Schöpfen von bunten Massen frei bleibt;

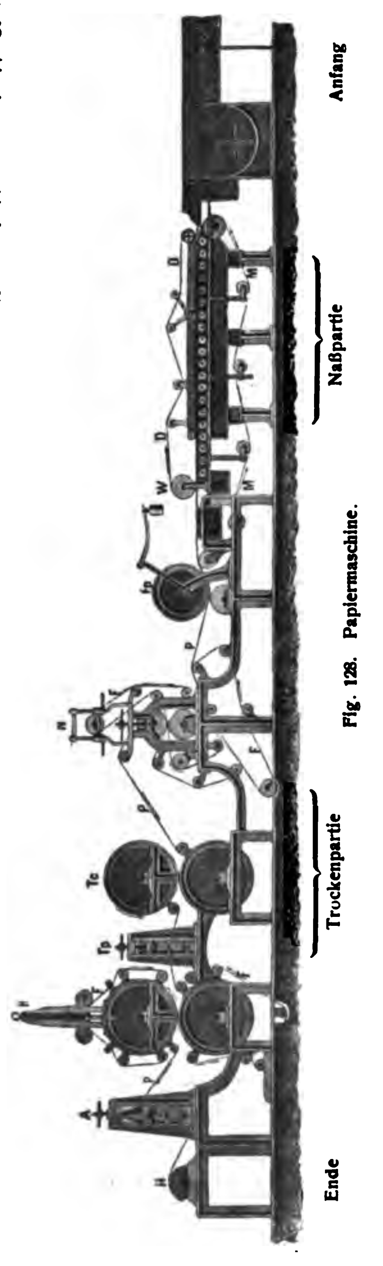


Fig. 128. Papiermaschine.

2. der Rand wird frei gelassen, der Mittelraum bedeckt und weiße Masse in gleicher Schicht auf den Rand gebracht;
3. das Ganze wird egalisiert, indem man eine dünne Schicht, welche die Unterlage durchscheinen läßt, hinzufügt.

Dann ist nach zweckmäßiger Fertigstellung das Blatt ganz gleich in der Stärke, besteht aber aus verschiedenen Massen, die deutlich zu erkennen sind.

Mit dem größten Raffinement werden diese Kunstgriffe ausgeführt bei den Papierscheinen, die an Stelle von edlem Metall in den Verkehr kommen. Sie sind nicht nur durch Unterschrift und Stempel geschützt, sondern auch durch die Art der Herstellung des Papiers.

Natürlich ist dann die Herstellung geheim zu halten. Deshalb haben wir eine »Reichsdruckerei«, welche alle diese Dinge in schwer nachzuahmender Weise ausführt.

Da nun außerdem viele Papiere aus Liebhaberei kunstreich gefertigt werden, gibt es viele Feinheiten bei der Herstellung von Papier für bestimmte und besondere Verwendungen. Kurz, die Handformen bleiben im Gebrauch.

Andererseits ist das Papier in vielen Fällen nur der Träger von Verzierungen oder von Farben. Dabei kommt es natürlich auf die Beschaffenheit des Papiers weniger an; es dient Maschinenpapier, und zwar solches aus mancherlei Stoff in mancherlei Art.

A. Die Verzierung der Oberfläche verdeckt z. B. das Papier völlig: man hat Glanzpapier und Eispapier. Weiße Mineralsalze werden mit Dextrin oder Glyzerin verdickt und auf dem Papier als amorphe Schicht geglättet oder zum Kristallisieren gebracht (z. B. Zinnsalz oder Magnesiumsulfat).

B. Bei den farbigen Papieren kann man dreierlei unterscheiden:

1. Naturfarbiges, dadurch entstanden, daß man Hadern von bräunlicher oder gelblicher Farbe aussucht und diesen ihre Farbe läßt, also das Kochen nur bis zur Entfernung anderer Verunreinigungen treibt und das Bleichen unterläßt. So entsteht z. B. braunes Packpapier.

2. Es werden mit dem Ganzzeug, bevor es geformt wird, zwei Lösungen vermischt, die einen farbigen Niederschlag geben, z. B. mit 50 kg (trocken gerechneten) Ganzzeugs 2,5 kg Bleiacetat und 0,45 kg Kaliumbichromat, welche Chromgelb geben, oder 2,5 kg Eisenvitriol und 1,5 kg Ferrocyankalium, wodurch Berliner Blau entsteht.

Der Niederschlag verbindet sich mit der Fasermasse; die Farbe ist unlöslich. Das Papier erhält dann eine Färbung, die so widerstandsfähig ist wie Berlinerblau oder Chromgelb, aber natürlich auch einen Aschengehalt, wie sich aus den Zahlen ergibt, von mindestens

8%, der nicht immer zulässig ist, weil er im Laufe der Zeit Veränderungen erfährt oder herbeiführt.

3. Es werden organische Farbstoffe, welche Verwandtschaft zur Zellulose haben, in Lösung dem Papierbrei zugesetzt. Als solche kann man nehmen: Anilinviolett, Kongorot und viele andere aus der Gruppe der Baumwollfarbstoffe. Der Aschengehalt des Papiers wird kaum erhöht. Freilich ist diese letztere Färbung leichter veränderlich, weil die organischen Farbstoffe meist gegen Säuren und Alkohol nicht unempfindlich sind. Auch das Licht wirkt häufig darauf ein.

Es kommt also auf den Verwendungszweck, den das Papier hat, an. Danach ist die Färbemethode zu wählen: in der einen oder anderen Weise kann man jede Färbung herstellen.

An diese Verzierungen des Papiers schließt sich eine Veränderung, welche die Hauptsubstanz, die Zellulose selbst, betrifft. Diese ist an dem reinsten Papier klarzustellen.

Das reinste Papier ist das Filtrierpapier. Es hat nur minimalen Aschengehalt, wenn darauf gehalten wurde, daß das im Betriebe benutzte Wasser nicht viel Salze enthält, was immerhin seine Bedeutung hat.

Diesen für Wasser sehr durchlässigen Filz kann man in auffallender Weise verändern. Um ihn fester und für Wasser undurchlässig zu machen, kann man den Stoff, die Zellulose selbst, dichter machen. Dies geschieht durch Einwirkung von Schwefelsäure, auch von Chlorzink, und ist der Beginn einer Veränderung, die zur Auflösung führt.

Man kann dies mit allen aus Zellulose bestehenden Gebilden vornehmen, also mit leinenen und baumwollenen Geweben ebensogut wie mit Papier. Aber die meiste Bedeutung hat die Sache beim Papier, und zwar macht man »Pergamentpapier« erstens für Osmose, zweitens für Elektrolyse und mancherlei andere Verwendungen, von denen jede einen gewissen Grad der Pergamentierung erfordert.

Das allgemeine Verfahren ist folgendes. Starke Schwefelsäure, 1 kg von 66° Bé mit 125 g Wasser versetzt, wird kurze Zeit, d. h. 5—20 Sekunden, zur Einwirkung auf das Papier gebracht.

Dann ist mit Wasser und mit verdünntem Ammoniak zu waschen. Nachher werden die Blätter aufgespannt, damit beim Trocknen keine Rauheiten entstehen.

Der Vorgang besteht darin, daß ein Teil der Zellulose durch die Schwefelsäure löslich gemacht wird. Diese lösliche Substanz schlägt sich beim Waschen als schleimige Schicht auf dem Papierfilz nieder und macht ihn dicht. Natürlich ist der Erfolg um so stärker, je länger die Einwirkung dauert.

Das in dieser Weise dicht gemachte Papier nimmt Schriftzüge und bunten Druck ohne Ausfließen an; es unterscheidet sich dadurch von Filtrierpapier in vorteilhafter Weise. Andererseits gehen wesentliche Eigenschaften des Papiers, der natürliche Glanz und die Biegsamkeit, verloren, so daß man in der Regel auf andere Weise dichtes Papier herstellt, nämlich durch »Leimung«, wie bereits erwähnt, namentlich durch harzsaure Salze.

Im ganzen ist demnach unter dem Namen Papier mancherlei zusammengefaßt und dienen zu seiner Herstellung die verschiedensten Arten von Zellulose.

Nachdem alle diese bei uns in den Betrieb eingeführt worden sind, steht die Sache umgekehrt wie bei der textilen Zellulose. Für Papierstoff und Papier brauchen wir uns nicht mehr an das Ausland zu wenden. Wir befriedigen nicht nur den inländischen Bedarf, sondern haben großen Export. Allein nach Amerika wurden im Jahre 1906 Papier und Papierwaren im Werte von 4 Millionen Dollar ausgeführt.

78 Zellulosefabriken beschäftigen sich in Deutschland mit der Herstellung von Papierstoff. Dabei überwiegt die Arbeit mit schwefliger Säure, so daß neben 55 Sulfitzellulosefabriken nur 23 Natronzellulosefabriken bestehen. Die letzteren verarbeiten weniger Holz als Stroh, Esparto usw.

Bei der Verwendung des Papiers muß man nun unterscheiden können. Namentlich weil die Haltbarkeit, die für Dokumente aller Art zu verlangen ist, nicht jedem Papier zukommt, ist die Sache Gegenstand des öffentlichen Interesses geworden und unterscheidet man

I. Papiere aus Hadern; das sind Lumpen von Leinen, Hanf und Baumwolle;
II. Papiere aus Hadern mit höchstens 25 % Zellstoff; Zellstoff ist Zellulose aus Holz, Stroh, Esparto, Jute usw., jedoch unter Ausschluß von verholzten Fasern, d. h. von Holzschleifstoff;
III. Papiere mit beliebigen Mengen von Zellstoff hergestellt, jedoch unter Ausschluß von verholzten Fasern;
IV. Papiere von beliebiger Stoffzusammensetzung.

Der Aschengehalt der Papiere aller dieser Stoffklassen ist verschieden.

Unter Bezugnahme auf diese Einteilung ist in Preußen durch Gesetz vom 28. Januar 1904[1]) bestimmt worden, daß bei den Staatsbehörden zu verwenden sind:

[1]) Vgl. Mitteilungen der technischen Versuchsanstalten 1905, 5. und 6. Heft, S. 211.

1. nur Papiere der Klasse I für Urkunden, also für Standesamtspapiere, Kabinett-Verfügungen usw.;
2. Papiere der Klasse II für alle länger als zehn Jahre aufzubewahrenden Schriftstücke; das sind fast alle Akten der Behörden;
3. Papiere der Klasse III für Schriftstücke von geringerer Bedeutung und kürzerer Aufbewahrungsfrist.

Für alle diese Verwendungen sind also Papiere, die Holzschliff enthalten, ausgeschlossen. Da der Holzschliff nun, wie erwähnt, im allgemeinen eine große Rolle spielt, so fragt es sich, wo er seine Verwendung findet. Dies geschieht bei den Druckpapieren und es ist ja ohne weiteres zuzugeben, daß auf Zeitungspapier vieles gedruckt wird, dessen Erhaltung gar nicht besonders wünschenwert ist. Andererseits gibt es aber Bücher und Druckschriften, an deren Papier dieselben Anforderungen zu stellen sind wie an Schreibpapier. Es handelt sich also um Unterscheidung, d. h. um einfache Mittel, den in vielen Fällen zu vermeidenden Holzschleifstoff zu erkennen, und zwar auch in Gemischen mit anderen Papierstoffen; denn letzteres ist das Gewöhnliche.

Das Einfache in solchen Fällen bedeutet, wie schon bei der Unterscheidung von Kunst- und Naturbutter erörtert wurde, daß jedermann, ohne grade chemische Kenntnisse zu haben, die Mittel der Unterscheidung anwenden kann. Es geschieht durch Anilinsulfat $(C_6H_7N)_2H_2SO_4$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$ bei Gegenwart von Salzsäure. Das erstere färbt den Holzschleifstoff auffallend gelb, das andere dunkelviolett.

Auch Methylketol — $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C - CH_3$ — ist ein Reagens auf Holzschliff.

Die reine Zellulose zeigt keine derartige Reaktion. Jede derselben ist auf Ketone oder andere, im Holze vorhandene Nebenstoffe zurückzuführen.

Diese sind durch die geschilderte Behandlung mit Natronlauge oder schwefliger Säure so vollständig entfernt, daß auch Natron- und Sulfitzellulose ungefärbt bleiben.

Dadurch kann man also zunächst unterscheiden, ob ein vorliegendes Papier in die drei ersten Klassen oder in die vierte gehört.

Die Prüfung ergibt, daß fast alle Zeitungspapiere Holzschliff enthalten. Auch bei Schreibpapieren ist dies zuweilen der Fall, und es ist dann immer zu sagen, daß diese Papiere nicht sehr haltbar sind. Denn die so erkannten Nebenstoffe unterliegen, wie wir sahen, der Oxydation durch Chlor sofort und der Einwirkung der Luft allmählich, so daß der Zusammenhalt des ganzen Filzes dadurch gelockert wird.

Die weitere Unterscheidung der drei ersten Klassen wird dann

durch die mikroskopische Untersuchung und durch Festigkeitsbestimmungen mit besonderen Apparaten gemacht.

Ein gutes, für feineren Druck und für haltbare Bücher sowie für Schriftstücke brauchbares Papier muß völlig frei von Chlor und von Säuren sein, die bei der Chlorbleiche entstehen können. Es muß, mit anderen Worten, der Stoff gut ausgewaschen sein.

Die Prüfung auf Chlor kann mit der nötigen Vorsicht mittels Jodkaliumstärkepapier erfolgen, diejenige auf freie Säure wird dadurch erschwert, daß normal zusammengesetzter Alaun ebenfalls auf Lackmus sauer reagiert. Dieser befindet sich oft im Papier. Deshalb wird zweckmäßig an Stelle von Lackmus ein anderer Farbstoff (Kongorot, aus Tetrazodiphenyl und Naphthylaminsulfosäure) verwendet, welcher durch freie Säuren, z. B. 0,0019 % Schwefelsäure, blau gefärbt wird, durch Alaun aber nicht.

Für andere Zwecke wiederum ist der Aschengehalt der Papiere von Bedeutung; er wird nach allgemeinen, in der analytischen Chemie üblichen Methoden bestimmt.

Auch organische Stoffe, Stärke, Dextrin usw., finden sich nicht selten. Also die weitergehende Papieruntersuchung ist verwickelt und wird bei uns von dem für alle solche Zwecke eingerichteten »Materialprüfungsamt« mit besonderer Genauigkeit ausgeführt.

Aber die erste und wichtigste Probe kann jeder, der sich die bezeichneten Reagenzien verschafft, selbst ausführen.

Die Möglichkeit, den für die Papierfabrikation geeigneten Fasern dadurch den nötigen Zusammenhang zu geben, daß man sie in Wasser suspendiert und dann auf Siebe schöpft, hat nun auch für andere Zwecke Bedeutung gewonnen, nämlich für die Herstellung künstlicher Fäden von beliebiger Länge.

Man macht sie aus Papierzeug mit Maschinen, welche den Papiermaschinen ähnlich sind, insofern die in Wasser suspendierte Masse auf ein endloses in Bewegung befindliches Sieb geführt wird. Nur wird insofern anders gearbeitet, als man kein breites Band, welches nachher zu Papierbogen zerschnitten wird, entstehen läßt, sondern die zugeführte Masse gleich in ganz schmale Streifen zerlegt.

Dies wird durch geeignete, an der Maschine (vgl. Figur 128, Papiermaschine) angebrachte Teilungsvorrichtungen bewirkt.

Nachher werden die so entstandenen, schmalen Streifen, die aus Papiermasse, d. h. aus Zellulose bestehen, von einem anderen Apparat aufgenommen, welcher sie dreht und preßt. Durch dieses sogenannte Würgeln entstehen Fäden von beliebiger Länge, und diese lassen sich verweben, so daß Stoffe für Handtücher und andere, früher aus Leinen,



jetzt aus Baumwolle, immer aus Zellulose hergestellte Gebrauchsgegenstände entstehen.

Dadurch tritt die zweite Methode künstlicher Fadenbildung ins Leben. Die erste wurde zu Anfang, bei den Eigenschaften der Zellulose, erwähnt. Sie beruht darauf, daß man die Substanz lösen und die schleimige Lösung aus feinen Öffnungen unter starkem Druck auspressen kann, so daß unter Verdunstung des Lösungsmittels Fäden entstehen.

Alles dies erfährt nun in der Technik seine weitere Ausbildung. Während man anfangs wesentlich Wert darauf legte, möglichst feine, seidenartige Fäden zu machen, arbeitet man jetzt mit denselben Mitteln, indem festere und fester werdende Rohstoffe gewählt werden, auch auf künstliches Roßhaar, d. h. auf besonders starke Fäden zur Herstellung widerstandsfähiger Gewebe, in denen man Öle und Fette abpressen oder ähnliche Arbeit vollziehen kann.

Diese entstehen z. B. dadurch, daß man Baumwollfäden mit Kupferoxydammoniaklösung behandelt, aber nicht bis zur Auflösung der Zellulose geht. Die Baumwolle quillt zunächst auf und erfährt eine Veränderung der Oberfläche.

Außerdem haben wir inzwischen gesehen, daß die Zellulose durchaus nicht nur für Fäden und daraus herzustellende Gewebe dient, sondern auch für Blätter und anders geformte Gegenstände sich eignet. Demgemäß ist schließlich zu bemerken, daß manche Ester der Zellulose plastische Stoffe, die zu Blättern usw. geformt werden können, liefern.

Als solche Ester sind zuerst in Betracht gekommen die Zellulosenitrate, und zwar die in Alkohol-Äther löslichen, weil diese von Hause aus faserförmigen Stoffe sich aus der Lösung in Form dünner, durchsichtiger Blätter als sogenanntes Kollodium (abgeleitet von collodis — leimartig) gewinnen lassen. Dieses leimartige Produkt, welches medizinisch und photographisch benutzt wird, hat zu Versuchen Anlaß gegeben, plastische Massen für allgemeinere Verwendung zu machen. Zuerst gelang dies durch Vermischung von Kampfer mit Zellulosenitrat. So entwickelte sich die Zelluloidindustrie.

Die Wirkung des Kampfers auf Zellulosenitrat besteht darin, daß das entstehende Produkt vollkommen plastisch wird. Man kann diese Masse in der Wärme wie Kautschuk in jede beliebige Form pressen. Nach dem Erkalten behält sie die Form von Blättern, Stäben, Röhren usw., indem sowohl Zähigkeit wie Elastizität hervortritt. Man kann aber auch lösen und aus Lösung abscheiden.

Das Mengenverhältnis für farbloses, durchsichtiges Zelluloid ist: 2 Nitrozellulose (Kollodiumwolle) auf 1 Kampfer.

Zum Zwecke der Färbung genügen 2—3 % Farbstoff, welche die wesentlichen Eigenschaften nicht schädigen.

Auf diese Weise sind zunächst in allgemeinen Gebrauch eingeführt worden:

1. die bekannten Films für Kinematographen und andere, farblose, durchsichtige Gegenstände;
2. weiße und farbige Nachahmungen von Elfenbein, Ebenholz, Schildpatt usw.

Alle diese Gegenstände sind aber feuergefährlich. Sie entzünden sich leicht und rufen hohe Temperatur hervor, da sie zu zwei Drittel aus stark verdichteten Zellulosenitraten bestehen.

Wesentlich deshalb sind die Nitrate zum Teil durch Zelluloseacetate ersetzt worden. Diese Acetate werden, je nachdem sie 2, 3 oder mehrmals den Rest der Essigsäure enthalten, $C_6H_8O_5(C_2H_3O)_2$; $C_6H_7O_5(C_2H_3O_2)_3$ usw. bezeichnet als Serikose (Diacetat), Cellit usw.

Das Diacetat ist löslich in Essigsäure, und zwar braucht diese nicht mehr als 40prozentig zu sein; der Cellit löst sich in Essigäther, der mit etwa 1/5 Alkohol versetzt ist. Aus diesen Lösungen scheiden sich die Acetate durch Verdunstung oder Fällung mit Wasser ab. So bilden sich auch daraus plastische Massen, die zu feinen Platten auszuwalzen, gut zu färben und anderweitig zuzubereiten sind.

Sie eignen sich zu der Herstellung von Stoffen, welche denjenigen der Buntpapier- und Tapetenindustrie vollkommen gleichen und in den meisten Fällen wie diese zu verwenden sind.

Verbindungen der Formeln $C_6H_8O_5(C_2H_3O)_2$ usw. brennen nun natürlich viel schwieriger als Zelluloid und zeigen nicht dessen gefährliche Eigenschaften. Sie können also, sofern sie im übrigen das Gleiche leisten, an Stelle des Zelluloid treten.

Dabei kommt weiter in Betracht, ob die zu Veränderungen der Acetylzellulose benutzten Stoffe diese in gleicher Weise verändern wie der Kampfer die Nitrozellulose. Denn der hohe Preis des Kampfers läßt es sehr erwünscht erscheinen, daß dieser durch andere Stoffe ersetzt wird.

Als Kampferersatzmittel sind in diesem Zusammenhange viele Stoffe vorgeschlagen worden, neuerdings besonders die Chlorderivate des Äthans, darunter Acetylentetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$.

Im allgemeinen ist dadurch angedeutet, daß neben der Zellulose auch Derivate, welche durch Einwirkung anorganischer und organischer Säuren entstehen, in der Technik Aufnahme gefunden haben.

Hinzuzufügen ist, daß die Zellulose selbst nicht nur in Pergament, sondern durch weitergehende Behandlung in eine Zuckerart, welche bei der Gärung Alkohol liefert, überzuführen ist. Demnach gibt es Spiritus aus Sägemehl, d. h. aus Holzzellulose bzw. den Abfällen der Sulfitzellulose.

Viel größere Bedeutung hat aber dieser Zusammenhang bei dem Isomeren der Zellulose, auf welche wir nun übergehen können, indem vorbehalten bleibt, auf die Veränderungen der Zellulose selbst noch zurückzukommen. Das erste Isomere der Zellulose ist das

Stärkemehl.

Auch das Stärkemehl gehört zu den Kohlenhydraten der allgemeinen Formel $C_6H_{10}O_5$.

Es ist wohl nicht als zufällig anzusehen, daß es viele in der organischen Welt verbreitete Stoffe gibt, welche dieser Formel entsprechen. Aus den Atomgewichten ergibt sich, daß diese Formel ein Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits ($C_6H_{10} = 82$) und Sauerstoff andererseits ($O_5 = 80$) bezeichnet.

Man kann also sagen, daß in dem Reduktionsvorgange, welcher darin besteht, daß aus Kohlensäure und Wasser organische Substanz gebildet wird, ein Stillstand eintritt, wenn solcher Gleichgewichtszustand vorliegt.

Auch bei dem Stärkemehl ist bezüglich der Molekulargröße nichts Bestimmtes zu sagen. Wahrscheinlich ist das Molekül größer, als diese Formel angibt, also $n \cdot (C_6H_{10}O_5)$.

Man benutzt nur die einfachste Analysenformel, solange man nicht weiß, welches multiplum derselben der Wirklichkeit entspricht.

Mit der einfachsten Formel drückt man auch die Beziehungen der Stärke zu anderen Verbindungen aus; darunter sind folgende für die Technik besonders wichtig:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\ C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\ CO_2}$$

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Auch diese Gleichungen sind nur ein unvollkommener Ausdruck für die wirklichen Vorgänge. Die Verwandlung der Stärke führt erst zu Dextrin und dann zu Zucker.

Die Spaltung des Zuckers geht durchaus nicht so einfach vor sich, wie die Gleichung andeutet. Dabei entsteht z. B. regelmäßig Glyzerin, und dies ist nicht leicht in die Gleichung einzusetzen.

Auch hat für uns nicht nur die Formel $C_6H_{12}O_6$ für die Zuckerarten Bedeutung, sondern wir werden noch mit anderen zu rechnen haben. Kurz, dieser Zusammenstellung wird manches zuzufügen sein. Vor der Hand aber hat sie den Wert einer Überschrift; sie bezeichnet den Hauptinhalt einer umfangreichen Betrachtung, in die wir eintreten und welche umfaßt: Stärke, Zucker, Alkohole, organische Säuren usw.

Es folgen also die

I. Eigenschaften des Stärkemehls.

Das Stärkemehl ist ein weißes, sandiges Pulver von bestimmter Form. Da diese Form nicht durch Kristallbildung entstanden ist, werden wir weiter darauf geführt, daß außer der kristallinischen auch andere Formen in diesem Zusammenhange ihre Bedeutung haben.

In Wirklichkeit ist das Stärkemehl weder kristallinisch, noch amorph, sondern durch den Bildungsvorgang in Formen gebracht, welche durch die üblichen Zerkleinerungsvorrichtungen nicht verändert werden.

Diese Form hängt damit zusammen, daß die eigentliche Stärkesubstanz in dünne Häutchen von Zellulose eingeschlossen ist. Das gibt sich bei der Analyse nicht zu erkennen, weil Zellulose die gleiche Zusammensetzung hat.

Es wird aber schon das Verhalten gegen heißes Wasser dadurch bedingt. Die Substanz der Stärke ist in heißem Wasser löslich; die natürlich vorkommende Stärke quillt aber in heißem Wasser nur auf und bildet »Kleister«, bis die Häutchen platzen.

Da ferner die Größe der natürlichen Formen je nach der Art des Vorkommens verschieden ist, so hängt damit die Feinheit des Stärkemehls zusammen. Dies ist für den Gebrauch und deshalb für den Wert nicht gleichgültig. Also diese Form ist wesentlich. Man erkennt die Verschiedenheit derselben sofort unter dem Mikroskop. Die Fig. 129 gibt sie wieder.

Messungen der relativen Größe haben ergeben, daß die kleinsten Stärkekörner, wie sie im Reis und im Mais vorkommen, nur 0,02 mm Durchmesser haben, während die größten — aus Kartoffeln — 0,06—0,1 mm zeigen. Man hat also unabänderliche Verschiedenheit bis zum Verhältnis von 2 : 10. Dies macht beim Gebrauch etwas aus und bestimmt den Wert.

Das Stärkemehl zieht leicht Wasser an; im lufttrockenen Zustande enthält es etwa 18 % Wasser, an feuchter Luft bindet es über 30 %. Erst bei 120 – 140 °, also bei scharfem Trocknen, wird alles Wasser abgegeben.

In kaltem Wasser findet keine Veränderung oder Auflösung statt. Das spezifische Gewicht beträgt 1,53; es ist genügend groß, um ein schnelles Absitzen zu bewirken. Beim Erwärmen mit Wasser tritt die eben erwähnte Veränderung ein und zwar schon bei 55—58°.

Alkalische und saure Flüssigkeiten wirken in der Kälte lösend ein, wenn sie stark sind; bei höherer Temperatur genügen sehr geringe Mengen von Säure, z. B. 2 % Oxalsäure, um Stärke nicht allein zu lösen, sondern chemisch zu verwandeln, zunächst in Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, welches löslich ist; Kochen mit Wasser bewirkt die weitere Umwandlung in Zucker, $C_6H_{12}O_6$.

Stärke und Stärkekleister werden durch Jod intensiv blau gefärbt, durch Brom gelb, indem lockere, additionelle Verbindungen entstehen. Die Farbe des Stärkekleisters verschwindet beim Erhitzen, tritt aber

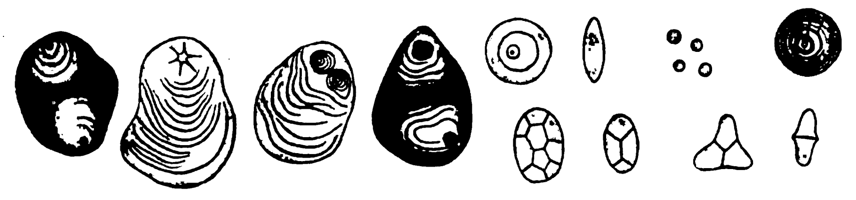
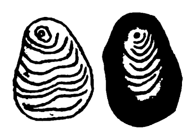


Fig. 129. Stärkekörner.



beim Erkalten wieder hervor. Im übrigen wird das ganze Verhalten dadurch beeinflußt, daß Zellulose dabei anwesend ist.

II. Vorkommen.

Da die Synthese der Stärke nicht gelungen ist, versteht es sich von selbst, daß man für die Darstellung ganz auf das natürliche Vorkommen angewiesen bleibt.

Es ist aber gleich hinzuzufügen, daß auch die Synthese des Zuckers, die gelungen ist, nur theoretischen Wert hat. Also auch dafür ist das Vorkommen von Stärke maßgebend. Dieses ist mannigfaltig.

Kaum ein Pflanze gibt es, die nicht zu gewissen Zeiten ihres Wachstums Stärke in Körnern oder Wurzeln ablagerte. Aber in sehr vielen Fällen ist dies ein Reservestoff der Vegetation, der nicht als solcher erhalten bleibt, sondern in Dextrin, Zucker usw. übergeht.

Demnach ist nicht jedes Vorkommen für uns von Wert. Nur wenige Pflanzen lagern Stärke derartig ab, daß sich ihre Darstellung darauf gründen läßt. In Europa sind wesentlich vier Rohstoffe zu nennen, und zwar mit folgendem, natürlich immer nur durchschnittlich zu verstehenden Gehalt an Stärke:

Kartoffeln	mit	20 %	Stärke
Mais	«	56 %	«
Weizen	«	60 %	«
Reis	«	72 %	«

Da die Körner der Stärke in diesen verschieden sind, wie oben angegeben, so unterscheiden wir hauptsächlich Kartoffelstärke, Weizenstärke usw. Doch kommen noch folgende Stärkesorten anderen Ursprungs in Betracht.

1. Palmenstärke von cycas und sagus-Arten, nach letzteren Sagostärke genannt. Die betreffenden Palmen enthalten ein wesentlich aus Stärke bestehendes Mark und zwar bis zu 200 kg;
2. Stärke der Wurzel von Jatropha manihot, bekannt als cassava, tapioca;
3. Stärke der Wurzel von Maranta arundinacea: arrowroot, Pfeilwurzelmehl.

Dabei kommt nun im ganzen nicht bloß die Größe der Körner, sondern auch anderes als Verschiedenheit in Betracht.

III. Die Darstellung ist daher, je nach dem Vorkommen, verschieden. Was uns betrifft, so verläuft sie am einfachsten mit Kartoffeln, weil diese im Durchschnitt 20 % Stärke und 74 % Wasser, also nur 6 % Nebenstoffe enthalten.

Von den letzteren ist etwa die Hälfte in Wasser löslich (Salze, Zucker, Pflanzensäuren). Die andere Hälfte besteht aus wenig Eiweiß und viel Faserstoff, welcher auf Grund seiner abweichenden Struktur sehr gut mechanisch von der Stärke zu trennen ist. In der Tat überwiegt die Stärke unter den festen Stoffen der Kartoffel in einer Weise, wie es bei keinem anderen Vorkommen wiederkehrt.

Dies glückliche Verhältnis macht es zunächst möglich, die Bestimmung des Stärkemehls in einfachster Weise auszuführen, so daß die Brauchbarkeit des Materials beurteilt werden kann. Dabei kann sich natürlich ergeben, daß der Gehalt zu sehr hinter dem Durchschnitt zurückbleibt. Sonst ist aber dieses 20prozentige Material vorteilhafter zu verarbeiten, als manches 50- und mehrprozentige mit entsprechend viel Nebenstoffen.

Die Prüfung auf den Gehalt geschieht durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes und mit Benutzung folgender erfahrungsmäßig festgestellter Tabellen.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Diese Tabellen haben insofern eine große Wichtigkeit, als die richtige Schätzung des Stärkemehlgehaltes in den Kartoffeln nicht allein für die Stärkeindustrie, sondern auch für die Spiritusbrennerei allgemein erforderlich ist.

Verhältnis des Gehaltes an Stärkemehl und an Trockensubstanz zum spezifischen Gewicht (bei Kartoffeln).

Spez. Gewicht	Trocken-substanz %	Stärke-mehl %	Spez. Gewicht	Trocken-substanz %	Stärke-mehl %
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
081	19,9	14,1	121	28,5	22,7
082	20,1	14,3	122	28,7	22,9
083	20,3	14,5	123	28,9	23,1
084	20,5	14,7	124	29,1	23,3
085	20,7	14,9	125	29,3	23,5
086	20,9	15,1	126	29,5	23,7
087	21,2	15,4	127	29,8	24,0
088	21,4	15,6	128	30,0	24,2
089	21,6	15,8	129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
091	22,0	16,2	131	30,6	24,8
092	22,2	16,4	132	30,8	25,0
093	22,4	16,6	133	31,0	25,2
094	22,7	16,9	134	31,3	25,5
095	22,9	17,1	135	31,5	25,7
096	23,1	17,3	136	31,7	25,9
097	23,3	17,5	137	31,9	26,1
098	23,5	17,7	138	32,1	26,3
099	23,7	17,9	139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
101	24,2	18,4	141	32,8	27,0
102	24,4	18,6	142	33,0	27,2
103	24,6	18,8	143	33,2	27,4
104	24,8	19,0	144	33,4	27,6
105	25,0	19,2	145	33,6	27,8
106	25,2	19,4	146	33,8	28,0
107	25,5	19,7	147	34,1	28,3
108	25,7	19,9	148	34,3	28,5
109	25,9	20,1	149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
111	26,3	20,5	151	34,9	29,1
112	26,5	20,7	152	35,1	29,3
113	26,7	20,9	153	35,4	29,6
114	26,9	21,1	154	35,6	29,8
115	27,2	21,4	155	35,8	30,0
116	27,4	21,6	156	36,0	30,2
117	27,6	21,8	157	36,2	30,4
118	27,8	22,0	158	36,4	30,6
119	28,0	22,2	159	36,6	30,8

Neuerdings sind die Tabellen wieder geprüft und vollkommen bestätigt worden [1]).

Man benutzt sie für alle Zahlen des spezifischen Gewichtes zwischen 1,08 und 1,14; dem entsprechen 13,9 % und 26,7 % Stärke.

[1]) Vgl. Zeitschrift für Spiritusindustrie 1879, S. 371.

Die Ausführung der Probe ist gewöhnlich folgende:

10 kg der auf ihren Stärkegehalt zu prüfenden Kartoffeln werden in einen Zylinder gebracht, dessen Rauminhalt bekannt ist, und der eine bekannte, aber zur Füllung unzureichende Menge Wassers enthält. Dann wird aus einem Maßgefäß so viel Wasser zugesetzt, daß der bekannte Raum gerade angefüllt wird. So erhält man alle Daten, um das durch 10 kg Kartoffeln verdrängte Wasser und daraus das spezifische Gewicht zu berechnen. Die Probe entspricht der Forderung der Einfachheit ebenso wie derjenigen der Zuverlässigkeit.

Sie kann überall, wo der Rohstoff gewonnen wird, also auf dem Lande, ausgeführt werden und gibt den Bestandteil des Rohstoffes, auf den es bei der Verarbeitung ankommt, in kürzester Zeit an die Hand.

Darin liegt der Wert solcher Tabellen. Ihre Herstellung kostet viel Mühe und Zeit; die Benutzung ist einfach und leicht.

Dadurch werden natürlich eingehende Untersuchungen, welche feststellen, daß die Kartoffel außer Stärke und Wasser noch etwa,

Zucker und Dextrin . . .	1,5 %
Stickstoffverbindungen . . .	2,0 %
Faserstoffe	0,8 %
Fett	0,2 %
Asche . -	1,0 %

enthält, nicht in ihrem Werte vermindert. Aber dieser Wert gilt für andere Gebiete, und hier würde die eingehende Untersuchung viel zu lange dauern. Im übrigen fragt es sich, wie man derartige Rohstoffe zerkleinert, und wie man ihre Bestandteile trennt. Davon gibt die Darstellung der Stärke aus Kartoffeln das erste und einfachste Bild.

Die zahllosen, kleinen Stärkekörner liegen in Zellen und zwar bis zu 20 Stück in den Zellen der inneren Masse der Kartoffel. Umschlossen wird diese innere Masse von einem Ringe aus unreifen, nur mit wässeriger Lösung gefüllten Zellen und einer borkigen Rinde, wie die Fig. 130 erkennen läßt.

Das Ganze wird demgemäß mit Hilfe von Reibeisen zerrissen, welche so eng gestellte Zähne haben, daß die einzelnen Zellen geöffnet werden. Dabei fließt Wasser zu, und es entsteht eine Suspension: »Stärkemilch«.

Zu diesem Zwecke bedient man sich geeigneter Reibzylinder, welchen die gereinigten Kartoffeln durch einen Trichter oder Rumpf zugeführt werden. Die Reibzylinder bestehen aus zwei parallel gestellten Scheiben, zwischen welchen eine große Zahl eiserner Blätter

eingespannt sind, die man als Sägeblätter zu bezeichnen hat. Sie sind nämlich an der nach außen gekehrten Seite wie Sägen beschaffen, und zwar sind die Zähne eng genug gestellt, um die einzelnen Zellen der Kartoffel zu zerreißen. Ein solcher Zylinder von einem halben Meter Durchmesser wird zu etwa 800 Umläufen in der Minute gebracht und zerreißt dann in der Stunde 14—15 hl Kartoffeln zu Brei. Die Arbeit wird durch die Fig. 131 anschaulich gemacht.

Der entstandene Brei enthält die Stärkekörner, vermengt mit etwas Faserstoff und mit wässeriger Flüssigkeit.

Die Trennung von beiden geschieht in Apparaten verschiedener Art, die auf demselben Prinzip beruhen. Man bringt die Masse auf

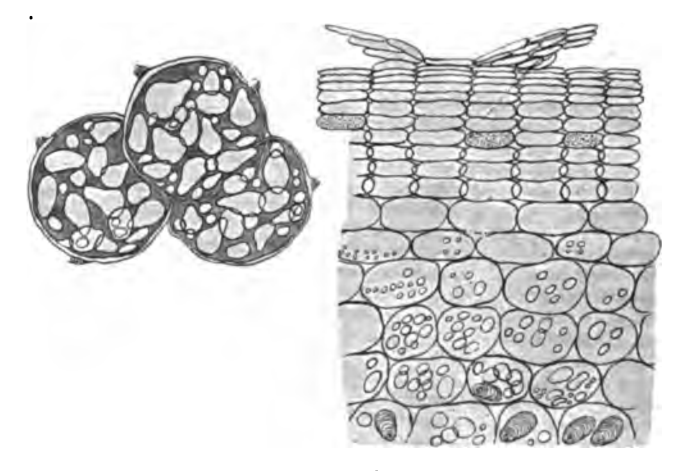


Fig. 130. Kartoffelzellen.

Siebunterlagen, läßt Wasser zufließen und bewegt kräftig hin und her. Man kann zu diesem Zwecke die Siebe selbst bewegen (Rüttelsiebe), oder Bürsten auf denselben umlaufen lassen, wie es durch die gezeichnete Vorrichtung bewirkt wird. Der Erfolg ist, daß die Faserstoffe mit dem Eiweiß zusammengeschoben auf den Sieben zurückbleiben, während die Stärke durchgeht und die wässerige Flüssigkeit stark verdünnt wird, so daß sich Rohstärke nach einigem Stehen daraus abscheidet, die nun noch hauptsächlich Wasser enthält.

Zur Entfernung dieses Wassers dienen die in der Technik sehr wichtigen Schleuderapparate. Deren gibt es verschiedene in Aussehen [1]) und Wirkung. Die Axifugalkraft kann nämlich in sehr verschiedener Weise benutzt werden. Sie dient:

[1]) Vgl. Zeichnungen bei Weizenstärke und Zucker.

1. zu einer Beschleunigung der Filtration; also zur Trennung fester und flüssiger Stoffe;

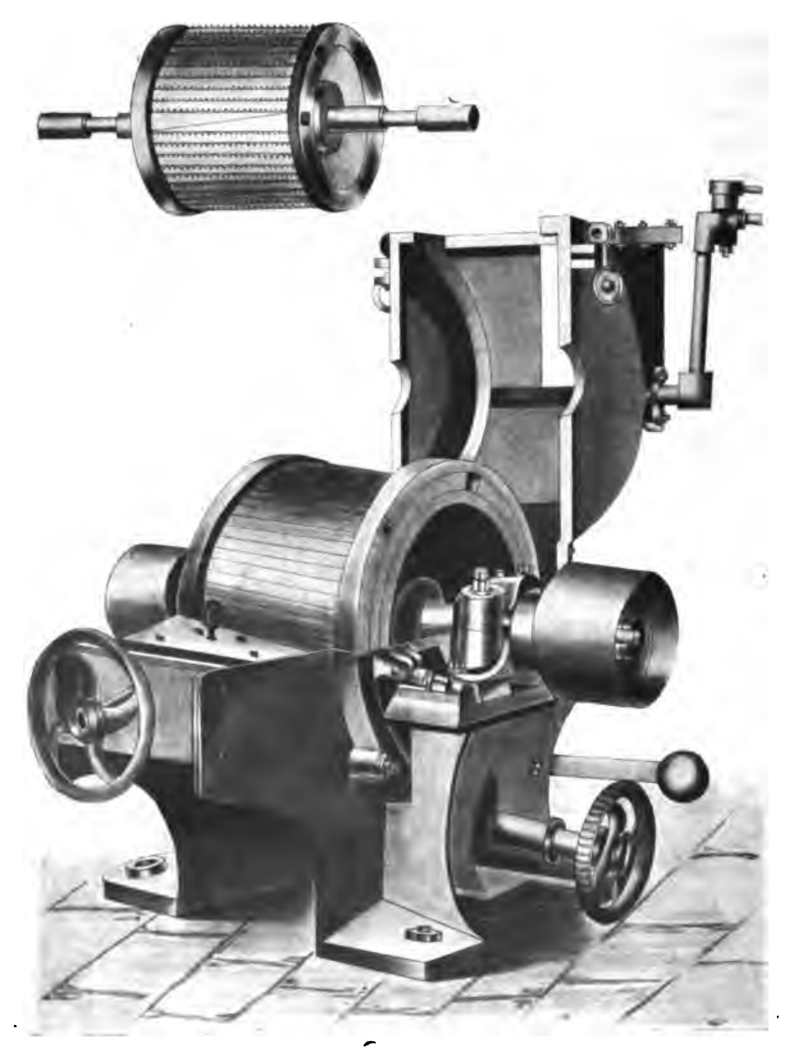


Fig. 131. Reibzylinder für Kartoffeln.

2. zu einer Trennung nach dem spezifischen Gewicht für Gemenge von festen und flüssigen oder auch nur von flüssigen Stoffen;
3. zur Einfüllung pulverförmiger Stoffe in Hülsen, also zum Patronieren.

Danach ist natürlich die sogenannte Trommel, d. h. der drehbare Teil der Schleuderapparate, verschieden eingerichtet.

Bei Kartoffelstärke findet Filtration statt; die Trommel besitzt demnach eine aus durchlochtem Blech bestehende Wandung. Gewöhnlich liegen zwei Bleche hintereinander. Das erste hat Löcher von 6 mm, das zweite solche von 1 mm Durchmesser. Auf das erste ist eine Schicht groben Zeuges aufgenäht und mit Filz gedichtet. Die Trommel ist in einem Gehäuse, welches die Tropfen auffängt und abfließen läßt. Tropfen werden durchgedrängt, sobald die Trommel eine größere Zahl von Umläufen macht.

Dadurch wird soviel Wasser entfernt, daß die Stärke als Kuchen zurückbleibt. Dies ist mit Maschinenkraft leicht zu erreichen und bedeutet einen schnellen Erfolg. Denn die erhaltene Stärke ist für weitere Verarbeitung — z. B. auf Zucker — gleich zu verwenden.

Freilich enthält sie noch etwa 30 % Wasser und ist daher für manche Zwecke weiter zu trocknen. Was dies betrifft, so ist damit zu rechnen, daß die Stärke bei 60 ° C. verkleistert, sogar bei 55 ° schon zu verkleistern anfängt. Man trocknet also bei niederer Temperatur — etwa 45 ° C. — und zwar mit Luft, welche so weit erwärmt ist, indem man diese der Stärke, die auf schräggestellten Horden allmählich durch einen kastenförmigen Raum niedergeht, dabei viel Oberfläche bietet und sich wendet, entgegenführt, wie die Figur 132 erkennen läßt.

Das trockene Produkt wird zerkleinert und gesiebt. Außerdem wird wasserhaltige Stärke durch Verkleisterung in handelsübliche Formen gebracht: »Strahlstärke, Stärkekörner« usw.

Die Rückstände, welche, wie erwähnt, auf den Sieben bleiben, enthalten genügende Mengen von Eiweißstoffen, um als Viehfutter Wert zu haben. Wir sehen also, daß der Nährwert der Kartoffel nicht nur auf Stärke, sondern auch auf Eiweiß beruht.

Man hat etwa folgendes Bild von den Rückständen:

Asche	4,7 %
Zellulose und ähnliches . .	64,0 %
Eiweiß und ähnliches . . .	8,2 %
Wasser	23,1 %
	100,0 %

Das so dargestellte Stärkemehl ist nicht besonders fein und, wie aus dem Gesagten hervorgeht, niemals ganz rein.

Greift man nun zu denjenigen Rohstoffen, welche die Stärke in feinerer Form enthalten, so findet man größere Schwierigkeit der Aussonderung, weil sie entweder unlösliche Nebenstoffe in größerer Menge enthalten oder sonst besondere Behandlung nötig machen.

Weizenstärke.

Das erstere ist bei dem Weizen der Fall.

Er enthält zwar meist über 50 % Stärke, aber zugleich viel andere, unlösliche Stoffe, nämlich Albuminate, d. h. stickstoffhaltige Ver-

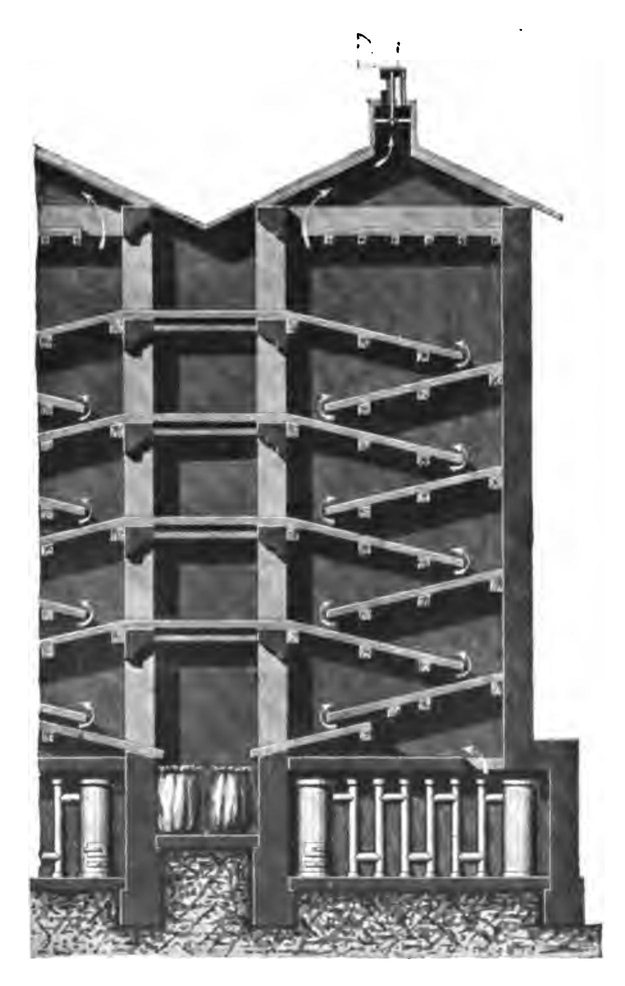


Fig. 132. Trockenapparat für Stärke.

bindungen, welche im Wasser aufquellen und zusammenkleben, so daß sie gewöhnlich als »Kleber« bezeichnet werden, ferner lösliche Stoffe: Salze, Dextrin, Zucker usw. Selbst im günstigsten Falle, bei mehligem Weizen, der mehr Stärkemehl enthält, als die Durchschnittszahl angibt, hat man etwa folgendes Bild:

Wasser	12 %
Stärke	63 %
Unlösliche Nebenstoffe (Eiweiß usw.) . . .	15 %
Lösliche Nebenstoffe (Zucker usw.)	10 %
	100 %

Um aus solchen Gemengen die Stärke auszusondern, kann man sich zunächst des Umstandes bedienen, daß der Zucker im Weizen eine Gärung veranlaßt, wenn man das Ganze mit Wasser stehen läßt. Diese Gärung überträgt sich auf die anderen Nebenstoffe, so daß schließlich alle in Lösung gehen. Die Masse wird sauer; es entstehen organische Säuren durch Spaltung der Eiweißkörper, und in der sauren Flüssigkeit werden die übrigen Nebenstoffe löslich.

Diese ziemlich eingreifende Veränderung läßt die Stärke unverändert, wenn nur gehörig verdünnt, also viel Wasser zugesetzt wird. Je nach der Temperatur dauert es 12—30 Tage, bis die ganze Menge des Klebers in ein »Sauerwasser«, welches abgegossen werden kann, übergeht. Die Stärke bleibt also wieder suspendiert in einer dünnen wässerigen Lösung.

Unter dieser Bedingung kann man sowohl ganze Körner als auch zermahlenes »Weizenschrot« verarbeiten.

1. Im ersteren Falle übergießt man in Quellbottichen mit Wasser und läßt so lange weichen, bis man die Körner zwischen den Fingern mit Leichtigkeit zerdrücken kann. Die Arbeit des Zerdrückens wird im großen durch Walzen besorgt, die zweckmäßig verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeit haben, so daß eine reibende Bewegung erfolgt. Dabei wird wiederholt mit Wasser verdünnt, solange eben das letztere sauer wird. Mit dem Wasser werden die aufgeschwemmten Hüllen abgezogen, während die Stärke sich absetzt und, wenn das Wasser nicht mehr sauer wird, zum Schleuderapparate geht.

2. Wird erst trocken zermahlen und dann Wasser zugebracht, so verläuft die Gärung und damit die Lösung des Klebers glatter. Doch hat man mehr Schwierigkeit, die zerkleinerten Hüllen abzusondern, muß stark aufrühren und zuweilen Siebe zu Hilfe nehmen, um die aufgeschwemmten Hüllen zu fassen, ehe sie sich mit der Stärke wieder absetzen.

Die sich absetzende Rohstärke wird in derselben Weise weiter behandelt, wie die aus Kartoffeln gewonnene; nur müssen die Schleudertrommeln feinere Siebe haben, weil die Stärkekörner kleiner sind. Bei dieser Art des Betriebes geht die nicht unbedeutende Menge der Albuminate verloren; außerdem ist die Zersetzung der letzteren durch Gärung mit großen Übelständen verbunden. Das in Menge ablaufende

Sauerwasser enthält Ammoniak und flüchtige Basen, ferner Essigsäure, Buttersäure, Schwefelwasserstoff usw. Es ist schwer zu reinigen.

Dies führt auf die

Stärkegewinnung aus Weizen ohne Gärung.

Wenn die beiden unlöslichen Bestandteile des Weizens, Stärkemehl und Albuminate, voneinander getrennt werden sollen, so geht man zweckmäßig von fertigem Weizenmehl aus, damit die Entfernung der Hüllen des Weizenkorns nicht die Schwierigkeiten vermehrt.

Dieses Mehl bildet bekanntlich mit Wasser einen ziemlich fest zusammenhaltenden Teig, den sogenannten Brotteig, weil die Albuminate klebrig werden und das Ganze verbinden. Wenn dieser Teig mit viel Wasser durchgeknetet wird, so geht allmählich die Stärke mit Wasser als Suspension ab, während die Albuminate als klebrige Masse zurückbleiben.

Es tritt also keine chemische Veränderung, sondern Trennung auf Grund des physikalischen Verhaltens ein; man erhält beide im Wasser unlöslichen Stoffe unverändert.

Da nun das Albumin in der Zeugdruckerei Verwendung findet, auch als Nahrungsmittel zu benutzen ist, so gibt es Vorrichtungen, welche diese Trennungsarbeit in größerem Maßstabe vollziehen. Es sind im wesentlichen geriffelte Walzen, die den Teig auf Siebunterlagen kneten, während Wasser auffließt, so daß der Kleber zurückbleibt und Stärke mit Wasser durchgeht, um sich nachher abzusetzen.

Ebenso läßt sich rein mechanische Trennung von Stärke und Kleber mit Hilfe von Schleuderapparaten bewirken. Dies führt auf Apparate mit wesentlich anderer Einrichtung, als die für Filtration erforderliche ist.

Man rührt das Weizenmehl mit viel Wasser zu einer milchartigen Masse an, in welcher also beides, sowohl Kleber als Stärke, suspendiert ist. Diese Milch kommt in Schleudertrommeln, welche keine Siebe, sondern einfache undurchbrochene Metallwandung haben, wie Figur 133 erkennen läßt. Durch die Umdrehungen der Trommel erfolgt dann die Scheidung des Inhalts nach dem spezifischen Gewicht und zwar um so vollständiger, je richtiger man arbeitet.

Nach etwa 10 Minuten regelmäßigen Schleuderns hat man in dem Mittelraum ziemlich klare, wässerige Flüssigkeit, die man ablassen kann, während Stärke als feste äußere Schicht, bedeckt mit Kleber, zurück bleibt. Der Vorgang der Trennung vom Wasser entspricht nicht dem Filtrieren, sondern dem Absitzenlassen; durch die Gewalt der Be-



wegung werden die Stärkekörner als die spezifisch schwersten zuerst an die Wand geworfen; sie drängen sich dabei, als härtere Körperchen, durch die Klebermasse durch. Diese ist spezifisch leichter und lagert sich als zusammenhängende Schicht auf der Stärke ab, so daß beides zusammen zunächst von der Hauptmenge des Wassers sich ebenso trennt, wie dies bei Filtration geschieht.

Nachdem also die wässerige Flüssigkeit durch Öffnungen im Boden der Trommel, welche während der Umdrehungen verschlossen waren, abgelaufen ist, handelt es sich um Trennung von zwei festen Schichten. Dazu hat die Trommel eine Anzahl radial gestellter und abnehmbarer

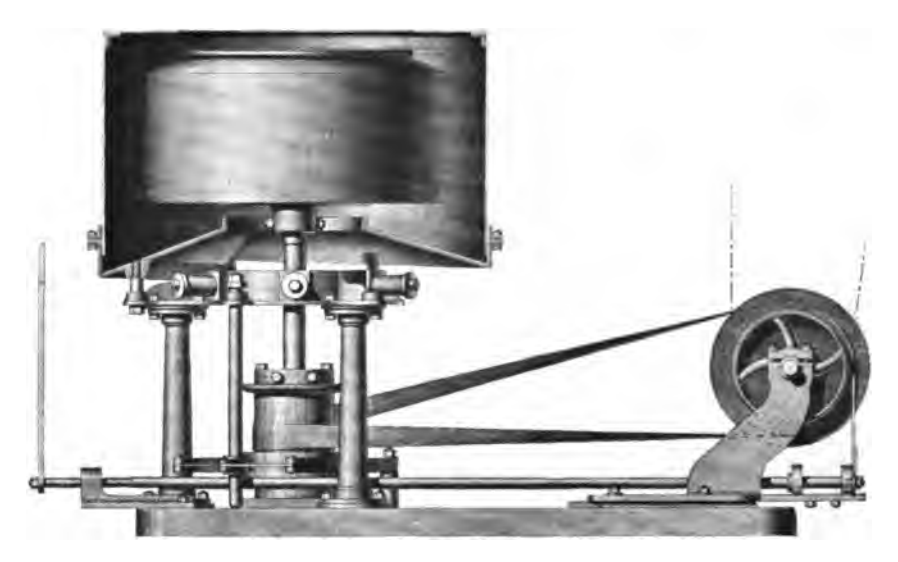


Fig. 133. Schleudertrommel.

Scheidewände, so daß man die ganze Masse in Stücken herausnehmen kann, um sie dann mit Schneidevorrichtungen in die beiden Schichten zu zerlegen. Natürlich ist dies nur so zu machen, daß man eine mittlere Schicht zwischen beiden aussondert, welche dann der gleichen Arbeit wieder zu unterwerfen ist. Die Sache behält somit ihre Schwierigkeiten; man kann nicht sagen, daß das Gärungsverfahren beseitigt wäre.

Aber die Schleudertrommel dieser Art hat überhaupt ihre Bedeutung. Zum Beispiel zerlegt man die gewöhnliche Milch in solchen Schleudern, so daß Rahm und Magermilch erhalten werden. Der Rahm, die Fettsubstanz, ist die spezifisch leichtere Schicht, welche den inneren Ring der geschleuderten Masse bildet und meist während des Ganges

der Apparate durch Schälrohre abgenommen wird, während die Magermilch, ebenfalls während des kontinuierlichen Betriebes, nach unten austritt.

Die Benutzung der Axifugalkraft führt also in mehreren Fällen zu Trennungen nach dem spezifischen Gewicht, und zwar lassen sich, wie aus diesen Beispielen hervorgeht, sowohl feste als flüssige Stoffe in dieser Weise trennen.

So sind die Schleudertrommeln verschieden eingerichtete Apparate; sie besitzen verschiedenartige Apparatenteile. Man hat soche mit siebartig durchbrochenen und solche mit undurchbrochenen Wänden. Außerdem ergeben sich andere Konstruktionen im Innern, wie bei der Zuckerdarstellung und in anderem Zusammenhange zu zeigen ist. Sie dienen außerdem verschiedenen Zwecken, wie ebenfalls noch weiter zu erklären ist.

Reisstärke.

Der Vorzug der Feinheit, welcher die Weizenstärke, zumal für Appreturzwecke, besonders geeignet macht, wird geteilt von der Reisstärke.

Der Reis enthält 70—74 % Stärke und nur 3—4 % Kleber. Er hat aber eine härtere Haut, die durch besondere Mittel entfernt werden muß. Dies kann sowohl durch verdünnte Salzsäure als auch durch Alkali geschehen, und zwar ist letzteres gebräuchlich.

Der Reis wird mit Natronlauge, welche 287 g Natriumhydroxyd in 100 l Wasser enthält, 24 Stunden lang behandelt. Dann wird abgewaschen, der erweichte Reis zwischen Walzen zerquetscht und mit Hilfe von Bürsten durch Siebe getrieben. Endlich, nach nötigem Nachwaschen, läßt man absitzen usw. Aus der Natronlösung kann man Kleber durch Schwefelsäure abscheiden und als Viehfutter verwenden.

Danach erscheint der Reis als ein Rohstoff für Stärke, der allen anderen vorzuziehen ist. Die Benutzung in der Technik hängt aber davon ab, was der Rohstoff kostet. Bei uns natürlich, wo kein Reis wächst, ist dieser bedeutend teurer als der Weizen. Daher können wir nur ausnahmsweise Bruchreis benutzen, d. h. Körner, die beim Ausschälen zerbrochen sind und daher für Speisezwecke nicht mehr gern genommen werden.

Maisstärke,

»Maizena« genannt — ist nur durch Gärung, welche man mit Wasser von 50° einleitet, zu erhalten, da die Zelluloserinde schwer losläßt. Auch der hohe Fettgehalt ist hinderlich, so daß bei uns selten Mais benutzt wird.

Im ganzen aber werden in Deutschland allein etwa drei Millionen Doppelzentner Stärke jährlich dargestellt und verbraucht.

Auch haben wir nicht unbedeutende Ausfuhr von Stärke, besonders in den Monaten nach der Kartoffelernte; z. B. in den Monaten Oktober und November 1910 bis zu 118,230 Doppelzentner Ausfuhr nach England, Amerika usw.

Neben der inländischen Stärke hat die Stärke exotischen Ursprungs auch einiges Interesse. Als Beispiel dafür diene die Sagostärke. Die Sagopalme (sagus Rumphii u. a. Sorten) enthält im wesentlichen aus Stärke bestehendes Mark und zwar je nach ihrem Wachstum bis zu 200 kg.

Die Bäume werden gefällt, zerspalten und des Markes beraubt, welches man mit Wasser durchknetet, um es dann auf Sieben auszuwaschen, so daß die beigemengten Faserteile zurückbleiben.

Das aus der durchgehenden Suspension abgesetzte Mehl ist die Rohstärke. Diese zeigt häufig noch einen bräunlichen Ton und wird entweder gebleicht, indem man sie anfeuchtet und der Einwirkung von Luft und Licht aussetzt, oder durch Schlämmen gereinigt, z. B. in Indien.

Aus dortiger Gegend stammt die Form der Körner, in welcher das Produkt einfach »Sago« heißt.

Um Körner zu bilden, preßt man die Stärke im feuchten Zustande durch passende, runde Öffnungen, die in Metallplatten angebracht sind. Die Körner fallen dann auf heiße Kupferplatten, so daß die noch feuchte Stärke äußerlich in Kleister verwandelt wird. Beim Trocknen behalten sie dann die runde Form und quellen in warmem Wasser wieder auf.

Ähnlich ist die entsprechende Formgebung bei uns mit jeder Art von Stärke zu vollziehen. Sofern es sich um Benutzung der Stärke für Speisezwecke handelt, ist dieser Zubereitung durch Erhitzen eine gewisse Bedeutung beizulegen. Sie ist offenbar daraus entstanden, daß gewisse Arten der Stärke von Hause aus schädliche Nebenstoffe mitführen, welche durch Erhitzen entfernt werden.

Dies ist z. B. bei der aus den Wurzeln von Jatropha Manihot gewonnenen Stärke, der sogenannten Tapioka, der Fall. Die dieser Pflanze entnommenen Knollen enthalten neben Stärke etwas Blausäure. Die Stärke wird also erst unschädlich, wenn man sie kocht oder röstet.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß bei der Stärke nicht nur die Beschaffenheit, sondern auch die im ganzen sehr einfache Art der Darstellung von dem Vorkommen abhängt.

Es bleibt Einiges zu bemerken über die Untersuchung. Abgesehen von den besonderen Nebenstoffen, welche den bezeichneten Einfluß auf die Darstellung haben, ist immer mit Wasser zu rechnen.

Der Wassergehalt ist ein so großer und wechselnder, daß er nicht unberücksichtigt bleiben kann.

Da die Wasserbestimmung in der gewöhnlichen Weise wegen Verkleisterung der Substanz nicht gut durchzuführen ist, hat man eine besondere Methode.

Sie beruht darauf, daß Spiritus vom spezifischen Gewicht 0,8339 nur bei einem gewissen Wassergehalt der Stärke keine Veränderung erfährt, in allen anderen Fällen aber entweder leichter oder schwerer wird. Nur wenn der Wassergehalt der Stärke = 11,4 % ist, wirkt sie auf Spiritus des angegebenen Gewichts nicht ein.

Wenn aber der Wassergehalt der Stärke nur 11 % oder überhaupt kleiner als 11,4 % ist, entzieht sie dem Spiritus Wasser. Dessen Gewicht wird also kleiner, z. B. bei 11 % Wasser in der Stärke = 0,8335. Umgekehrt, wenn der Wassergehalt der Stärke = 12 % oder überhaupt höher als 11,4 % ist, gibt sie an Spiritus von 0,8339 spezifischem Gewicht Wasser ab. Bei 12 % Wasser in der Stärke z. B. wird das spezifische Gewicht des Spiritus = 0,8346.

Welchen Wert in allen, einzelnen Fällen diese Abnahme oder Zunahme hat, ist besonders festgestellt und ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Temperatur 12,4° R. = 15,55° C.

Wassergehalt der Stärke %	Spezifisches Gewicht des Spiritus	Wassergehalt der Stärke %	Spezifisches Gewicht des Spiritus	Wassergehalt der Stärke %	Spezifisches Gewicht des Spiritus
0	0,8226	22	0,8455	44	0,8643
1	0,8234	23	0,8465	45	0,8651
2	0,8243	24	0,8474	46	0,8658
3	0,8253	25	0,8484	47	0,8665
4	0,8262	26	0,8493	48	0,8673
5	0,8271	27	0,8502	49	0,8680
6	0,8281	28	0,8511	50	0,8688
7	0,8291	29	0,8520	51	0,8695
8	0,8300	30	0,8529	52	0,8703
9	0,8311	31	0,8538	53	0,8710
10	0,8323	32	0,8547	54	0,8716
11	0,8335	33	0,8555	55	0,8723
12	0,8346	34	0,8563	56	0,8731
13	0,8358	35	0,8571	57	0,8738
14	0,8370	36	0,8579	58	0,8745
15	0,8382	37	0,8587	59	0,8753
16	0,8394	38	0,8595	60	0,8760
17	0,8405	39	0,8603	61	0,8767
18	0,8416	40	0,8612	62	0,8775
19	0,8426	41	0,8620	63	0,8783
20	0,8436	42	0,8627	64	0,8791
21	0,8446	43	0,8635	65	0,8798

Anwendungen: Die Stärke dient

1. in großem Umfange für Speisezwecke;
2. zur »Appretur«, d. h. zum Glätten der Gespinste und Gewebe. Ein Beispiel dafür gibt das nach dem Gebrauch wieder vorgenommene »Steifen« der Wäsche;
3. ganz entsprechend ist der Gebrauch, der Papiermasse, die auf Schreibpapier verarbeitet wird, Stärke zuzusetzen. Das Papier wird dadurch steifer und undurchlässiger für Wasser. Ferner dient Stärke
4. zur Zubereitung von Farbstoffen, die aufgedruckt und fixiert werden sollen, besonders beim Zeugdruck:
5. zur Herstellung von Abkömmlingen, besonders des Dextrins und der Glukose, d. h. eines Zuckers der Formel $C_6H_{12}O_6$.

Dextrin.

Eigenschaften. Auch dem Dextrin kommt die Formel $C_6H_{10}O_5$ als die einfachste zu. Die Größe des Moleküls wird dadurch wohl nicht richtig bezeichnet, sondern nur das Mengenverhältnis der Bestandteile. Vielleicht ist noch ein Molekül Wasser als gebunden anzunehmen. Wie bei der Stärke, ist auch hier die Synthese bisher nicht gelungen, und weder Molekulargröße noch Konstitution sind mit Sicherheit anzugeben.

Da nun hinzukommt, daß die Stärke verhältnismäßig leicht in das gleich zusammengesetzte Dextrin übergeht und die Verfahren nicht immer glatt verlaufen, so sind die Eigenschaften, welche Unterschiede bedeuten, namentlich von Wert.

Dextrin ist ein weißes, unkristallinisches, auch sonst nicht besonders geformtes Pulver, welches sich leicht in Wasser löst. Bedenkt man nun, daß Stärke eine charakteristische Form hat, welche unter dem Mikroskop leicht zu erkennen ist, und daß sie vom Wasser nicht leicht gelöst wird, so sind schon dadurch Unterschiede bezeichnet.

Aus der wäßrigen Lösung des Dextrins, welche die Eigenschaft eines Klebmittels hat und als solche benutzt wird, fällt Alkohol das Dextrin wieder unverändert aus. Jod färbt die Lösung amaranthrot.

Seinen Namen verdankt das Dextrin der Eigenschaft, das polarisierte Licht in auffallender Weise zu verändern, wenn es als Lösung in den Weg des Lichtes eingeschaltet wird. Dies hat für viele Kohlenhydrate Bedeutung. Unter polarisiertem Licht versteht man Lichtstrahlen, welche in einer bestimmten Ebene schwingen und demgemäß eine bestimmte Farbe, z. B. Rosa, zeigen. Diese Farbe also wird verändert, wenn das Licht durch eine Dextrinlösung geht.

Man erklärt diese Erscheinung, indem man annimmt, daß die Ebene, in welcher die Strahlen des polarisierten Lichtes schwingen, eine Drehung erfährt; demgemäß nennt man die Verbindungen, welche eine solche Einwirkung ausüben, »drehende«.

Das Wort »Dextrin« hat man von dexter, rechts, gebildet, weil die Dextrinlösung nach rechts und zwar von allen organischen Stoffen am stärksten nach rechts dreht, während andere schwächer nach rechts, einige sogar nach links drehen.

Zur quantitativen Bestimmung wird dieses Verhalten beim Zucker



Fig. 134. Polarisationsapparat.

benutzt; hier sei nur das benutzte Instrument und die Erscheinung als solche bezeichnet.

Der Polarisationsapparat ist eine Metallröhre, welche an dem einen Ende als polarisierenden, d. h. nur einfarbiges Licht durchlassenden Körper einen Kalkspat trägt, so daß nur polarisiertes Licht eintritt. Am anderen Ende ist ein Beobachtungsglas. Damit verbunden sind Meßvorrichtung und andere Hilfseinrichtungen. Auf Figur 134 sieht man den Apparat.

Der Blick durch das Beobachtungsglas zeigt zunächst ein gefärbtes Gesichtsfeld. Eine der Hilfseinrichtungen gestattet, diejenige Farbe zu wählen, welche man nach persönlicher Anlage am schärfsten von Übergangsfarben unterscheiden kann. Wird dann eine optisch wirk-

same Substanz, z. B. Dextrin, als durchsichtige Lösung in das Metallrohr eingelegt, so tritt Veränderung ein.

Diese Veränderung ist sogar durch die Hilfseinrichtungen besonders auffallend gemacht. Eine »Doppelplatte«, die halb aus rechts, halb aus links drehendem Quarz besteht, bewirkt, daß das bis dahin einheitlich gefärbte Feld zur Hälfte rötlich, zur Hälfte grünlich wird. Diese zunächst zu machende Beobachtung wird in später zu erörternder Weise zur Messung der hervorgebrachten Drehung benutzt, indem man die einheitliche Färbung wiederherstellt.

Das Dextrin steht als Übergangsprodukt zwischen Stärke und Zucker. Es entsteht aus Stärke durch einfaches Erwärmen, sowie durch gelinde Einwirkung verdünnter Säuren und geht durch stärkere Einwirkung von Säuren in Zucker über. Auch bei der später zu besprechenden Einwirkung von Enzymen auf die Stärke, welche bei der Zuckerbildung in den Gärungsgewerben die Hauptrolle spielt, entsteht zunächst ein Dextrin. Ob dieses dem hier besprochenen ganz gleich oder nur ähnlich ist, läßt sich nicht sagen.

Jedenfalls ist das Dextrin, oder sind die »Dextrine« wichtig zur Erklärung des allmählichen Abbaues, der von dem Stärkemolekül bis zum Zucker führt, ein Abbau, der nicht so einfach ist, wie die zuerst angeführte Gleichung. In dieser ist einfach Wasseraufnahme angenommen, während der Vorgang jedenfalls viel verwickelter ist.

V o r k o m m e n des Dextrins. Das Dextrin ist zwar in Pflanzensäften sehr verbreitet, aber immer so mit Stärke oder Zucker vermengt, daß man es nicht mit Vorteil gewinnen kann.

Ebenso entsteht das Dextrin, wenn man Stärke auf Zucker im technischen Betriebe verarbeitet. So zum Beispiel bildet es einen Bestandteil der Bierwürze, d. h. einer Lösung, welche durch Verzuckerung von Malz hergestellt wird, um dann durch Gärung in Bier übergeführt zu werden.

Alle diese Vorkommen haben technisch keine Bedeutung; man kann sie nicht mit Erfolg benutzen.

Die D a r s t e l l u n g besteht immer in Umwandlung der Stärke, und zwar kann man die Stärke umwandeln

1. durch Rösten, d. h. trocknes Erhitzen auf 210—280° C.;
2. durch Behandlung mit Diastase, d. h. dem Enzym, welches als Bestandteil des Malzes (s. dort) die Verzuckerung bewirkt;
3. durch mäßiges Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, besonders mit Schwefelsäure oder Salpetersäure.

Da beim Rösten leicht eine Gelbfärbung eintritt und Diastase leicht bis zur Zuckerbildung führt, ist das gebräuchlichste Verfahren dasjenige

des Erwärmens mit Säuren. Dies verläuft z. B. mit Salpetersäure wie folgt.

Man verdünnt 2 kg Salpetersäure von 40° Bé mit 300 kg Wasser und befeuchtet mit dieser verdünnten Säure 1000 kg trocknes Stärkemehl, worauf die Masse in Kuchen geformt und an der Luft getrocknet wird. Darauf wird die Masse fein zermahlen und in Trockenöfen einer Temperatur von 110—120° C. ausgesetzt. Nach 1 1/2—2 Stunden ist die Umwandlung in Dextrin beendet. Dies ist wasserlöslich und wird im Vakuum getrocknet.

Anwendung. Hauptsächlich dient Dextrin als Klebmittel, also wie das arabische Gummi.

Als solches hat es ausgedehnte Anwendung zur Fixierung von Farbstoffen in der Zeugdruckerei sowie in der Papierindustrie, namentlich bei der Buntpapier-, Tapeten- und Kartenfabrikation.

Außerdem findet das Dextrin aber auch seinen Weg in den Betrieb der Bier- nud Weinbereitung; auch wird es bei Bereitung von Backwerk benutzt. Also ist die Benutzung als Genußmittel nicht außer acht zu lassen.

Glukose, Stärkezucker.

Das wichtigere Präparat aus Stärke ist eine Zuckerart der Formel $C_6H_{12}O_6$, die »Glukose«, sonst auch Stärkezucker, Traubenzucker, Dextrose genannt. Sie führt in die große Gruppe der Zuckerarten über und hat folgende wesentliche

Eigenschaften. Glukose kann als Anhydrid kristallisieren. Gewöhnlich aber sind die Kristalle nach der Formel

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O$$

zusammengesetzt.

Glukose ist löslich in 1 1/8 Teilen kalten Wassers und wird von kochendem Wasser in jedem Verhältnis aufgenommen. Die Lösung schmeckt süß, aber weniger als die im Verkehr benutzte Zuckerart, die Saccharose; man braucht 2 1/8 Teile Glukose, um die gleiche Süßigkeit zu erzielen.

Die Lösung der Glukose dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts; daher heißt sie »Dextrose« im Gegensatze zu »Lävulose«, einer nach links drehenden Zuckerart gleicher Formel.

Glukose wird durch Alkohol nicht aus der Lösung gefällt und durch Jod nicht gefärbt, ist also von Dextrin leicht zu unterscheiden.

Um Glukose von dem Kristallwasser zu befreien, muß man auf 120° erhitzen; bei 140 gibt sie selbst die Elemente des Wassers ab und geht in »Karamel« über.

Die Synthese der Substanz ist gelungen und die Konstitution festgestellt, wie die folgende Formel angibt:

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & H & OH & H & \\ HO \cdot CH_2 & \cdot & C \cdot & C \cdot & C \cdot & C \cdot & CHO. \\ & & OH & OH & H & OH. & \end{array}$$

Obwohl alle diese Stoffe nicht synthetisch dargestellt werden, haben diese Feststellungen jedoch für jeden, der damit zu arbeiten hat, großen Wert, weil danach die betreffenden Verbindungen ihrer chemischen Natur nach treffend zu bezeichnen sind.

So ist z. B. bezüglich der Glukose Folgendes zu sagen, was für die Darstellung, Untersuchung usw. von Bedeutung bleibt.

Sie ist einerseits ein mehrwertiger Alkohol, andererseits Aldehyd. Mit der Alkoholnatur hängt zusammen, daß es Isomere gibt, welche eine andere Gruppierung der Hydroxylgruppen (OH) zeigen und optisch verschieden sind, daß ferner leicht zwei Moleküle unter Wasseraustritt zusammentreten:

$$2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11},$$

so daß es ebenso wichtige und bekannte Zuckerarten von 12 Atomen Kohlenstoff gibt.

Mit der Aldehydnatur hängen Reaktionen zusammen, die für die Erkennung und Bestimmung der Glukose dienen; vor allem die Reduktion von Metallsalzen, so daß z. B. metallisches Silber und Kupferoxydul abgeschieden werden. Das letztere geschieht in meßbarer Weise, so daß man die Menge der Glukose durch Titrieren bestimmen kann, wenn man mit geeigneter Kupferlösung kocht.

Die dazu dienende Lösung — sogenannte Fehlingsche Lösung — wird hergestellt, indem man vermischt:

34,6 g Kupfersulfat, $CuSO_4$, in 200 g Wasser,
173 » weinsaures Natronkali,
480 ccm Natronlauge von 1,14 spez. Gewicht.

Das Ganze wird bei 17,5° C. auf ein Liter verdünnt und vor dem Gebrauch geprüft, weil die Lösung veränderlich ist.

100 ccm dieser Lösung enthalten 3,5 g Kupfersulfat und entsprechen 0,5 g Glukose.

Diese Bestimmung der Glukose hat eine besondere Bedeutung, weil sie bei der Versteuerung des Zuckers und dem internationalen Verkehr mit Zucker benutzt wird.

Es ist also hier der Ort, darauf hinzuweisen, daß viele derartige Bestimmungen in Gesetze und in internationale Übereinkommen übergehen, wenn sie sich bei genauer Prüfung geeignet erweisen, zur Wertbestimmung von Zucker, von Spiritus und anderen Produkten der chemi-

schen Industrie, welche im Weltverkehr eine große Rolle spielen, benutzt zu werden. Gleich hier ist daher auch auf unser Saccharose betreffendes Zuckersteuergesetz und die Ausführungsbestimmungen dazu zu verweisen.

Diese Schriften enthalten auch die Methoden der Bestimmung anderer Zuckerarten, insbesondere die Anleitung zur Polarisation, auf die gleich zurückgekommen wird.

Mit der erwähnten Aldehydnatur hängt ferner das Verhalten gegen Phenylhydrazin zusammen:

1. bei längerem Stehen in der Kälte verbinden sich beide unter Wasseraustritt:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5N_2H_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Glukoso-Phenylhydrazin}}{C_{12}H_{18}N_2O_5}$$

$$\text{d. i. } C_5H_{11}O_5 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Man hat die Reaktion eines Aldehyds gegen ein Amid vor sich und erhält: Glukoso-Phenylhydrazin;

2. beim Erwärmen mit dem Acetat des Phenylhydrazins erfolgt nicht bloß Wasseraustritt, sondern auch Reduktion. Beides erklärt sich aus der Aldehydnatur der Glukose:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{2\,C_6H_5N_2H_3} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Phenylglukosazon.}}{C_{18}H_{22}N_4O_4}$$

Das Glukosazon enthält einen unter Austritt von Wasserstoff entstandenen Rest der Glukose, verbunden mit zwei Phenylhydrazinresten:

$$C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2.$$

Die beiden Vorgänge sind insofern von allgemeiner Bedeutung, als sie die Entstehung der ziemlich verschieden zusammengesetzten, natürlich vorkommenden Glukoside erklären. Dies sind Verbindungen, welche einerseits die Reste von Zuckerarten, andererseits die Reste von stickstoffhaltigen Verbindungen enthalten, wie z. B. Amygdalin, welches bei der Spaltung Dextrose, Bittermandelöl und Blausäure liefert.

Infolgedessen ist es nicht wunderbar, daß, wie bereits erwähnt, natürlich vorkommende, Stärkemehl enthaltende Rohstoffe bei der Verarbeitung auch etwas Blausäure entstehen lassen.

Zugleich geht daraus hervor, daß Phenylhydrazin ein gutes Reagens auf Glukose ist.

Unter dem Einflusse der Fermente erleidet Glukose mannigfache Umwandlungen; die letzteren sind je nach der Natur der Fermente verschieden. Das wichtigste saure Ferment ist das in der Hefe enthaltene Enzym. Es bewirkt die bekannte Spaltung, bei welcher Äthylalkohol und Kohlensäure auftreten.

Neben diesen beiden entstehen regelmäßig:

1. Homologe Alkohole (Butyl- und Amylalkohol, welcher letztere auch aus dem Eiweiß der Hefe entsteht);
2. Säuren, besonders Bernsteinsäure;
3. Glyzerin; zuweilen auch
4. Mannit, ein sechswertiger Alkohol und andere Nebenprodukte.

Die bekannte Gleichung:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

gibt also nur den Hauptvorgang wieder. Die Hauptprodukte sind Äthylalkohol und Kohlensäure. Ebenso sicher ist aber mit anderen Produkten zu rechnen. Dies ist für die Technik, für die Art des Arbeitens von Bedeutung.

Wenn die Fermente, anstatt sauer zu sein, infolge freiwilliger Zersetzung alkalisch reagieren, geht die Glukose ohne Gasentwicklung in Milchsäure über. Diese »Milchsäuregärung« hat dann leicht die weitere Folge, daß Wasserstoffentwicklung eintritt und die Milchsäure zu Buttersäure und Essigsäure zerfällt. Alle diese Eigenschaften der Glukose haben um so mehr Wichtigkeit, als diese Zuckerart durch Spaltung aus anderen, z. B. aus der Saccharose, hervorgeht.

Andere Zuckerarten, z. B. Saccharose, zeigen also nach gewissen, dort zu erwähnenden Reaktionen das Verhalten der Glukose und überhaupt einfacher zusammengesetzter Zucker.

Vorkommen. Glukose findet sich in fast allen Obstsorten, häufig gemengt mit Lävulose, einem anderen Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$; Pfirsiche, Äpfel, Birnen, die verschiedensten Beeren, d. h. Himbeeren, Erdbeeren usw., die Kirschen und Pflaumen, alle enthalten diese Zuckerart, jedoch meistens nur wenige Prozente. Erst in gewissen süßen Kirschensorten steigt der Gehalt auf 10%, und in den Weintrauben ist er in der Regel noch höher. Man kann eine mittlere Zahl von 15% annehmen. Die Trauben sind daher diejenigen, welche unter Umständen eine Verarbeitung lohnen, so daß man von »Traubenzucker« sprechen kann.

Das Vorkommen der Glukose im Harn ist eine Krankheitserscheinung (diabetes mellitus).

Die Darstellung der Glukose knüpft zuweilen an die nicht in anderer Weise zu benutzenden Weintrauben an. In diesem Falle wird der Saft zunächst »geschwefelt«, d. h. mit etwas schwefliger Säure behandelt, um ihn haltbarer zu machen und zu klären. Dann wird mäßig erwärmt und kohlensaurer Kalk oder kohlensaurer Baryt zugegeben, um die Weinsäure zu binden. Schließlich erhitzt man zum Sieden und läßt dann vierundzwanzig Stunden stehen, damit der »Weinstein« sich absetze, d. h. Calcium- oder Bariumtartrat.

Darauf wird von neuem geklärt — mit Eiweiß oder Blut — und auf 26° Bé eingekocht. Dann läßt man längere Zeit stehen, damit sich die Unreinigkeiten absetzen, zieht davon ab und dampft weiter bis zur Kristallisation ein. Die letztere erfolgt sehr langsam und ist unrein, also ein zu verarbeitendes Rohprodukt.

Das eigentliche Darstellungsverfahren ist dasjenige der Umwandlung von Stärke durch Schwefelsäure. Dabei ist zunächst festzuhalten, daß sehr wenig Säure genügt. Auf 100 Teile Stärke genügen 4 Teile Schwefelsäure. Diese werden, mit 100 Teilen Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt. Dann trägt man die ebenfalls mit Wasser angerührte Stärke ein und sorgt für starke Bewegung, um die Kleisterbildung tunlichst zu vermeiden. Nachher ist anhaltend zu kochen.

Auch kann man unter Druck arbeiten und dadurch die Umwandlung in kürzerer Zeit bewirken.

Nachher folgt die vorsichtige Abscheidung der Säure und zwar in Form von Calciumsulfat oder Bariumsulfat mit Hilfe vorher berechneter Mengen von Karbonaten.

Die Kristallisation der Glukose ist aber schwierig, weil immer Dextrin und andere nicht kristallisierbare Stoffe mit entstanden sind.

Wir kommen also auf die Frage, wie man die Kristallbildung erleichtern, begünstigen und regeln kann. Dies ist hier ebenso wesentlich, wie in anderem Zusammenhange die Verhinderung der Kristallisation.

Damit hängt es zusammen, daß in der Zuckerindustrie und ihrer Entwicklung der Ursprung der Kristallisationsmethoden zu finden ist. Die erste dieser Methoden ist das nun allgemein bekannte, im großen wie im kleinen viel benutzte Impfverfahren. Es entsprang aus der hier vorliegenden Schwierigkeit in folgender Weise.

Im Jahre 1882 erhielt F. v. Soxhlet ein Patent auf das Verfahren, Glukose zur Kristallisation zu bringen, indem man stark eindampft, noch heiß mit Methylalkohol versetzt und dann wasserfreie, kristallisierte Glukose einwirft.

Dieses Einwerfen fertiger Kristalle wurde dann von anderen als das Wesentliche der Methode erkannt und weiter ausgebildet [1]).

Dabei kommt in Betracht, daß Glukose als Anhydrid und als Hydrat kristallisieren kann. Man muß also diejenige Art von Kristallen einwerfen, deren Bildung man bewirken will.

Außerdem ist es wesentlich, bei allen Produkten, welche kristallisieren sollen, die Bildung von Nebenprodukten, welche die Kristallisation er-

---

[1]) Vgl. I. H. Ross in Buffalo, D. R. P. 29124.

schweren, tunlichst zu vermeiden. Da aber diese Nebenprodukte aus Kohlenhydraten um so leichter entstehen, je höher die Temperatur steigt, so ist das Versieden bei niederer Temperatur auf diesem Gebiete ebenso wesentlich. Daher erfolgt die Verminderung des Drucks, das Arbeiten in sogenannten Vakuumapparaten usw., was bei Saccharose eingehender zu besprechen ist.

Was die Anwendung betrifft, so dient Glukose nur für Speisezwecke, aber nicht in erkennbarer Weise, wie Rübenzucker.

Erstens benutzt man Glukose, um den Zuckergehalt des Traubensaftes zu erhöhen, bevor die Gärung eingeleitet wird, also zur Weinbereitung; seltener in gleicher Weise zur Bierbereitung. Zweitens wird der »Sirup« wie Honig verwendet, teils zum Ersatz des natürlichen Honigs, teils in der Zuckerbäckerei und Geleefabrikation; drittens wird »Karamel« durch gelindes Erhitzen gemacht und dessen braune Farbe zum Färben von Getränken benutzt; für Bier besonders, aber auch für Rum und andere Spirituosen.

Von der Glukose sind zu unterscheiden, obwohl sie ähnlich sind:

1. Zuckerarten von gleicher Zusammensetzung, z. B. Lävulose,
2. Zuckerarten von größerem Molekül, z. B. Milchzucker, Maltose, Saccharose.

Diese folgen nun alle vier, die ersteren ganz kurz.

Lävulose, $C_6H_{12}O_6$, ist schwer zur Kristallisation zu bringen und wird nicht absichtlich für technische Zwecke dargestellt. Aber sie findet sich häufig als Beimengung in den Präparaten vor. Dann ist immer die »Drehung« das wichtigste Erkennungszeichen; denn in dem übrigen Verhalten sind Glukose und Lävulose ziemlich gleich, namentlich gegen Kupferlösung und bei der Gärung.

Die Zuckerarten mit größerem Molekül enthalten zwölf Atome Kohlenstoff und heißen »Biosen«.

1. Milchzucker (Laktose), $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, kristallisiert verhältnismäßig leicht, da er wenig löslich in Wasser ist; er braucht sechs Teile kalten und zwei Teile siedenden Wassers zur Lösung, schmeckt daher wenig süß.

Laktose kann nicht unmittelbar in Alkoholgärung, sondern nur in Milchsäuregärung übergehen. Bei Einwirkung verdünnter Säuren aber wird durch Spaltung eine Zuckerart von sechs Atomen Kohlenstoff gebildet:

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Galaktose.}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Galaktose ist gärungsfähig im gewöhnlichen Sinne, so daß milch-

zuckerhaltige Flüssigkeiten geistige Getränke liefern können. Ein solches ist der aus der Milch hergestellte »Kumys«.

Auch der Milchzucker wirkt reduzierend, ähnlich der Glukose.

Vorkommen. Laktose kommt in der Milch der Frauen und der Säugetiere vor; am reichlichsten, solange die Milch frisch ist. Durch das von selbst eintretende Sauerwerden der Milch geht deren Zucker großenteils in Milchsäure über. Man muß also frische, »süße« Milch verarbeiten, und zwar verläuft die Darstellung wie folgt.

Frische Milch von Säugetieren wird zur Abscheidung des darin enthaltenen Fettes und Kaseïns (Eiweiß) mit »Lab« versetzt.

Unter »Lab« versteht man die Magenschleimhaut junger Tiere, namentlich der Kälber. Diese Schleimhaut enthält ein Eiweißgerinnungsenzym.

Das Labenzym besitzt die Eigentümlichkeit, die Ausscheidung des Kaseïns bald zu bewirken; ein Teil Lab koaguliert 1800 Teile Milch, so daß man abfiltrieren kann. Das Filtrat heißt: »Molken«, und zwar sind es süße Molken, solange eben keine Milchsäure gebildet wurde. Es wird zur Kristallisation eingedampft. Wieder zeigt sich, daß diese schwierig ist, und daß die Technik Hilfsmittel gesucht und gefunden hat, den Vorgang zu erleichtern. Nicht nur fertige Kristalle, sondern überhaupt rauhe Flächen wirken als Anreger für die Kristallbildung.

Es werden also Schnüre oder hölzerne Stäbe in die Lösung eingehängt, damit sich die Kristalle ansetzen können.

Verwendung. Milchzucker ist ein Reduktionsmittel, z. B. für Kupferlösung, und wird zuweilen für solche Zwecke benutzt. Hauptsächlich aber ist er ein Zusatz zur Milch, besonders wenn man diese vergären und das alkoholische Getränk »Kumys« machen will.

Maltose.

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, kristallisiert in feinen Nadeln und ist hygroskopisch. Sie ist in Wasser gut löslich und hat schwach süßen Geschmack. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, dreht nach rechts und gibt bei Gärung als solche Alkohol. Durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wird sie gespalten und liefert Glukose. Maltose kommt in Bierwürze und Bier vor.

Sie ist ein Übergangsprodukt, welches aus Stärke durch eins der Mittel gebildet wird, welche Dextrin erzeugen.

Zur Darstellung ist also strenges Einhalten gewisser Bedingungen nötig; man verwendet Stärke in der Form von Kleister, setzt bei 60—65° einen warm bereiteten Auszug gekeimter Gerste, d. h. Diastaselösung, zu und erhält eine Stunde lang bei mittlerer Temperatur. Dann erst erhitzt



man zum Kochen, filtriert und dampft zum Sirup ein. Dieser wird mit 90 prozentigem Alkohol ausgezogen und die Kristallisation durch Zusatz fertiger Kristalle begünstigt. Auch Methylalkohol ist ein Reinigungsmittel.

Anwendung. Maltose wird wie Glukose verwendet, selten in erkennbarer Weise, aber zur Erhöhung des Zuckergehaltes der Bierwürze usw.

Im ganzen treten alle genannten Zuckerarten, was den Umfang der Benutzung betrifft, zurück im Vergleich mit der

Saccharose, d. i. Rohr- oder Rübenzucker.

Eigenschaften. Saccharose hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ und kristallisiert, unterschiedlich von den beiden vorhergenannten Zuckerarten, ohne Wasser. Die leicht in großer Form auszubildenden Kristalle gehören dem monoklinoëdrischen System an.

Sie sind hart und leuchten im Dunkeln, wenn man sie zerstößt. Sie haben das spezifische Gewicht 1,6.

Bei 180° schmelzen sie zu einer klebrigen farblosen Flüssigkeit, welche nach Erkalten und Erstarren leicht wieder kristallinisches Gefüge zeigt. Die Saccharose ist also sehr beständig. Erst bei 210—220° tritt Karamelbildung ein, d. h. viel schwieriger als bei Glukose.

Auch das Verhalten zum Wasser ist ein ganz ungewöhnliches. Saccharose braucht nur ein Drittel ihres Gewichts kalten Wassers zur Lösung und schmilzt in jedem Verhältnis mit siedendem Wasser zusammen, während andere Biosen viel mehr gebrauchen, also sich schwieriger auflösen. Trotzdem ist Saccharose nicht hygroskopisch; die Kristalle bleiben an der Luft trocken und klar.

Die ungewöhnlich große Löslichkeit ist es, welcher die Saccharose ihre große und allgemeine Benutzung verdankt; sie bewirkt, daß man die Süßigkeit sofort wahrnimmt. Die kalt gesättigte Lösung, die also in runder Zahl drei Teile Saccharose in einem Teil Wasser enthält, hat bei 17,5° C. das spezifische Gewicht 1,383, entsprechend 75% Saccharose. Dies nimmt regelmäßig mit dem Gehalt ab, so daß man hat:

bei 2 : 1 = 66,6%; spezifisches Gewicht 1,33,
« 1 : 1 = 50 %; « « 1,23.

Die Zahlen der auf Seite 620 stehenden Tabelle sind also ein gutes Mittel zur Feststellung des Gehalts.

Die Saccharose ist als solche nicht imstande, Kupferlösung zu reduzieren; doch tritt die bekannte Erscheinung nach der sogenannten »Inversion« ein, d. h. nach der Spaltung, die z. B. durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird.



Saccharometergrade = Prozente Zucker	Grade nach Baumé	Spezifisches Gewicht	Saccharometergrade = Prozente Zucker	Grade nach Baumé	Spezifisches Gewicht
1	0,56	1,0039	44	24,03	1,2003
2	1,11	1,0078	45	24,56	1,2056
3	1,67	1,0117	46	25,09	1,2110
4	2,23	1,0157	47	25,62	1,2164
5	2,78	1,0197	48	26,14	1,2218
6	3,34	1,0237	49	26,67	1,2278
7	3,89	1,0278	50	27,19	1,2328
8	4,45	1,0319	51	27,71	1,2383
9	5,00	1,0360	52	28,24	1,2439
10	5,56	1,0401	53	28,75	1,2495
11	6,11	1,0443	54	29,27	1,2552
12	6,66	1,0485	55	29,79	1,2609
13	7,22	1,0528	56	30,31	1,2666
14	7,77	1,0570	57	30,82	1,2724
15	8,32	1,0613	58	31,34	1,2782
16	8,87	1,0657	59	31,85	1,2840
17	9,42	1,0700	60	32,36	1,2899
18	9,97	1,0744	61	32,87	1,2958
19	10,52	1,0787	62	33,38	1,3018
20	11,07	1,0833	63	33,89	1,3078
21	11,62	1,0878	64	34,40	1,3138
22	12,17	1,0923	65	34,90	1,3199
23	12,72	1,0969	66	35,40	1,3260
24	13,26	1,1015	67	35,90	1,3322
25	13,81	1,1061	68	36,41	1,3384
26	14,35	1,1107	69	36,91	1,3446
27	14,90	1,1154	70	37,40	1,3509
28	15,44	1,1201	71	37,90	1,3572
29	15,99	1,1249	72	38,39	1,3636
30	16,53	1,1297	73	38,89	1,3700
31	17,07	1,1345	74	39,38	1,3764
32	17,61	1,1393	75	39,87	1,3829
33	18,15	1,1442	76	40,36	1,3894
34	18,69	1,1491	77	40,84	1,3959
35	19,23	1,1541	78	41,33	1,4025
36	19,77	1,1591	79	41,81	1,4092
37	20,30	1,1641	80	42,29	1,4159
38	20,84	1,1692	81	42,78	1,4226
39	21,37	1,1743	82	43,25	1,4293
40	21,91	1,1794	83	43,73	1,4361
41	22,44	1,1846	84	44,21	1,4430
42	22,97	1,1898	85	44,68	1,4499
43	23,50	1,1950			

$$\underset{\text{Saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das so entstandene Gemisch nennt man Invertzucker.

Die meisten anorganischen Säuren bewirken die Inversion leicht; organische langsamer, Essigsäure aber doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Infolgedessen bleibt Saccharose nur in neutralen Pflanzensäften erhalten. Sobald Oxalsäure oder andere Pflanzensäuren

zutreten, ist mit Saccharose nicht lange zu rechnen; sie verschwindet mehr und mehr.

Drehungsvermögen hat Saccharose als solche und zwar dreht sie, porportional der Menge, nach rechts, was zur quantitativen Bestimmung benutzt wird (siehe dort).

Dagegen ist sie nicht unmittelbar gärungsfähig. Die sauren Fermente bewirken erst die Spaltung, während Saccharose gegen Alkalien ziemlich beständig ist. Nach eingetretener Inversion treten die beiden entstandenen Zucker in Gärung. Diese verläuft dann im wesentlichen, wie bei Glukose angegeben ist. Man erhält dieselben Haupt- und Nebenprodukte.

Der großen Löslichkeit der Saccharose in Wasser steht Unlöslichkeit in Alkohol und Äther gegenüber. Dies verhindert natürlich nicht, daß wasserhaltiger Alkohol allmählich Saccharose löst, namentlich in der Wärme.

Wichtig sind die Metallverbindungen der Saccharose. Die einfachste ist Natriumsaccharat, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, durch Einwirkung von Natron auf Saccharose darzustellen.

Mit den Erdmetallen Calcium, Barium, Strontium bildet die Saccharose mehrere Verbindungen, welche ein eigentümliches Verhalten zeigen und zur Gewinnung von Saccharose aus Rückständen (Melasse) viel benutzt werden. Sie sind etwas anders konstituiert.

Die einfachste Verbindung mit Calcium, das Monocalciumsaccharat, ist $C_{12}H_{21}(CaOH)O_{11}$. Es entsteht, wie das entsprechende Disaccharat, $C_{12}H_{20}(CaOH)_2O_{11}$, durch Auflösen von Calciumhydroxyd in einer Lösung der Saccharose, welche erhebliche Mengen in der Kälte aufnimmt.

Erhitzt man diese Lösungen, so trüben sie sich und gerinnen, wenn die Lösung stark ist, vollständig wie Eiweiß, infolge von Ausscheidungen des Trisaccharats, $C_{12}H_{19}(CaOH)_3O_{11}$.

Überläßt man diese Masse, statt das Trisaccharat abzufiltrieren oder sonst zu trennen, sich selbst, so findet Rückbildung der einfachen Saccharate, unter Klarwerden der Lösungen, statt.

Im Betriebe der Zuckerfabrikation wird nun immer Kalk verwendet. Dabei entsteht wenig Calciumsaccharat, und dieses hat nur den Einfluß, die Lösungen beim Kochen beständiger zu machen. Zu entfernen ist der Kalk durch Kohlensäure; dadurch wird alsbald Calciumkarbonat gefällt. Viel größere Bedeutung haben diese Saccharate, auch diejenigen des Strontiums, für die Verarbeitung der Rückstände. Dort ist also darauf zurückzukommen.

Im ganzen sieht man aus dem Angeführten, daß auch diese außer-

ordentlich lösliche Substanz schwer lösliche Verbindungen bildet und aus diesen leicht wieder abzuscheiden ist.

Vorkommen. Die Saccharose ist bisher nicht, wie Glukose, synthetisch dargestellt. Für ihre Darstellung, die in größtem Umfange erfolgt, sind aber verschiedene natürliche Vorkommen heranzuziehen.

Das Vorkommen ist so mannigfaltig, daß auf den ersten Blick die Auswahl schwer fällt. Denn Saccharose kommt vor:

1. in den Säften des Zuckerrohrs (saccharum officinarum), der Zuckerhirse (sorghum saccharatum), der Birke, des Ahorns und gewisser Palmenarten;
2. in den verschiedensten Früchten, in der Zuckerrübe, in süßen Kartoffeln (batatas edulis, die in Amerika viel gegessen wird), in Kürbissen, Melonen und Bananen.

Die Praxis hat aber gezeigt, daß nur vier von diesen Rohstoffen technisch zu benutzen sind, nämlich Zuckerrohr und Zuckerrübe, Ahorn und Palme. Von diesen wiederum sind die beiden ersten weitaus die wichtigsten. Ferner ist das erste nicht nur wegen seiner jetzigen Bedeutung bemerkenswert, sondern weil daran die Geschichte anknüpft. Diese ist kurz folgende.

Das Mutterland des Zuckerrohrs ist Asien, und die Chinesen sind es, die offenbar das Auspressen des Rohrs schon sehr früh verstanden. Alexander von Humboldt leitet dies aus sehr alten Porzellangemälden, welche diese Arbeit darstellen, her.

In Europa ist dieser Saft und zwar in eingetrocknetem Zustande als Medizin auch schon im Altertum, zur Zeit Alexanders des Großen, bekannt gewesen. Unzweideutige Angabe darüber macht Dioskorides, indem er vom Honig spricht. Er sagt:

»Einiger wird σάκχαρον (Zucker) genannt, eine Art geronnenen Honigs; in Indien und dem glücklichen Arabien an Rohren sich findend (ἐπὶ τῶν καλάμων), in der Konsistenz dem Salze ähnlich und zwischen den Zähnen zerreiblich, wie Salz.«

Das letztere bezeichnet die Härte der Kristalle, die ich bei den Eigenschaften hervorhob, ebenso deutlich, wie das erstere die Art des Vorkommens: an dem Rohr auskristallisiert.

Zu uns ist solcher Zucker erst verhältnismäßig spät verschifft worden. Die erste größere Einfuhr des Zuckers nach Europa, die man kennt geschah 996 zu Venedig. Die Venetianer, welche damals den Verkehr zwischen Asien und Europa vermittelten, haben offenbar auch den Zucker weiter verbreitet. Zum Beispiel weiß man, daß sie 1319 eine große Ladung nach London brachten, bei welcher schon zwischen Zucker und Kandis unterschieden wurde.



Sehr allmählich kam es dann so weit, daß man in Europa rohen Zucker einführte und diesen umarbeitete. So legte 1573 der Patrizier Roth in Augsburg die erste Zuckersiederei in Deutschland an, d. h. Raffinerie aus Rohrzucker. Um dieselbe Zeit hat der jetzt sehr blühende Anbau des Zuckerrohres in Westindien, besonders auf der Insel Kuba, begonnen und die allgemeine Benutzung.

Diese hat sich so gesteigert, daß jetzt jährlich etwa 8 Millionen Tonnen Zucker allein aus Rohr dargestellt werden. $6^1/_2$ Millionen Tonnen beträgt die für uns wichtigste Produktion, diejenige aus Rüben, so daß man im ganzen in der Welt mit mehr als 14,5 Millionen Tonnen Saccharose, die jährlich hergestellt und verbraucht werden, zu rechnen hat [1]).

In dem Wettstreite um dieses große Objekt hatten wir schon einmal mit der Rübenzuckerproduktion bedeutendes Übergewicht erlangt. Nachdem aber die Insel Kuba aus spanischem Besitz in amerikanischen übergegangen ist, hat die Zuckergewinnung aus Rohr wieder neuen Aufschwung genommen. Dies kann sogar bedenklich werden.

Jedenfalls behält die Herstellung von Saccharose aus Zuckerrohr ein bedeutendes Interesse neben derjenigen aus Rüben, während Ahorn und Palme zu der ganzen Menge, die in der Welt gebraucht wird, nur bescheidene Beiträge liefern.

Immerhin sind alle vier Vorkommen mit der Art der Gewinnung von Saccharose, die von dem Vorkommen abhängig ist, zu kennzeichnen.

Vorkommen des Zuckerrohrs und Verarbeitung desselben.

Das Zuckerrohr (saccharum officinarum) ist eine Pflanze aus der Familie der Gräser, aber perennierend, d. h. eine Grasart, die mehrere Jahre hindurch fortwächst. Im ersten Jahre wird es etwa einen Meter hoch und trägt an der Spitze eine Blüte, wie unser Schilf. Weiterwachsend wird es $2^1/_2$—4 m hoch und treibt Blätter, die über einen Meter lang sind.

Wie bei uns ein Mann im Getreidefelde verschwindet, so werden Reiter und Wagen überragt und verschwinden im grünlich, wie der Mais, aber doch auch bläulich erscheinenden Felde mit Zuckerrohr. Frisches Rohr wird als wohlschmeckende, gesunde Nahrung viel genossen; ebenso ist der ausgepreßte Saft ein Genußmittel.

Bei der Verarbeitung schneidet man Stücke von 1—1,25 m. Die Erntezeit dauert 5—6 Monate und bringt etwa $4^1/_2$ t pro Hektar.

[1]) Vgl. Fischer, Jahresbericht 1909 S. 272.

Diese nützliche Pflanze kann in Europa nur wenig gezogen werden. Der einzige Ort, wo die Kultur lohnt, ist Malaga, und damit ist so ziemlich der südlichste Punkt von Europa bezeichnet (bei Gibraltar ist der südlichste).

Von den südlicher gelegenen Ländern ist die Insel Kuba, die »Perle der Antillen«, wegen ihrer großen Zuckerproduktion ausschlaggebend. Überhaupt ist Westindien ein großer Produktionsbezirk; ebenso Ostindien und Ägypten. Auch wird das Zuckerrohr in Südamerika, in China und Australien gezogen.

Frisches Zuckerrohr enthält etwa 90 % Saft und darin viel Saccharose. etwa 16—17 %. Daneben sind wenig Salze — 0,3—0,7 % — und wenig andere Bestandteile vorhanden, welche die Gewinnung der Saccharose erschweren. Dagegen enthält der Saft aromatische, wohlschmeckende Stoffe, welche auch die rohen Produkte angenehm schmeckend machen.

Bei der Verarbeitung macht ferner die Struktur des Rohres viel aus; sie erleichtert die Saftgewinnung.

Man kann ganze Rohre der einjährigen Pflanzen und große Schnittstücke der zweijährigen Pflanzen in sehr einfachen Pressen mit wenig Mühe völlig entsäften. Meist hat man »Walzenpressen« im Gebrauche. Solche Walzenpressen bestehen im wesentlichen aus drei hohlen gußeisernen Walzen, die horizontal in einem ebenfalls eisernen Gestell liegen, einer oberen und zwei unteren.

Durch Schraubenvorrichtung kann man die Abstände der oberen Walze von den beiden unteren verändern und tut dies in dem Sinne, daß das Zuckerrohr erst einen weiteren, dann einen engeren Zwischenraum zu passieren hat, also eine allmählich zunehmende Pressung erfährt.

Im Betriebe sind alle drei Walzen in Bewegung und tritt das Rohr zuerst zwischen die obere und die weit abstehende untere Walze, um dann durch die näher gestellte untere Walze wieder aus dem Getriebe zu kommen. Der ausgepreßte Saft fließt durch eine zwischen den Walzen liegende Sammelrinne ab.

Die vorstehende Figur 135 läßt alles erkennen.

Man preßt das Rohr in dieser Weise gewöhnlich viermal; zweimal trocken und zweimal unter Aufgießen von warmem Wasser; dann ist es »Bagasse«, die als Brennstoff dient.

Neben den Pressen sind neuerdings (1886) auch Diffusionsapparate eingeführt worden, über welche bei Rübenzucker Näheres mitgeteilt wird.

Die Beschaffenheit des gewonnenen Saftes ist unter allen Umständen eine derartige, daß man leicht daraus festen und genießbaren Zucker

gewinnen kann, Produkte, die nicht gerade weiß und schön aussehen, aber wohlschmecken und guten Geruch haben.

Dazu ist nur Einkochen und Klären nötig. Beim Einkochen wird etwas Kalk zugesetzt, um etwaige Säuren des Saftes abzustumpfen; zum Klären bieten sich allgemein zugängliche Mittel dar.

Diese Mittel waren zuerst Blut, Blutkohle und fein pulverisierte Kohle; an Stelle der letzteren ist dann allgemein die gekörnte »Knochenkohle« getreten, deren Einwirkung auf die Säfte äußerlich bald erkennbar ist, wenn diese braun sind. Die Knochenkohle ist von allen

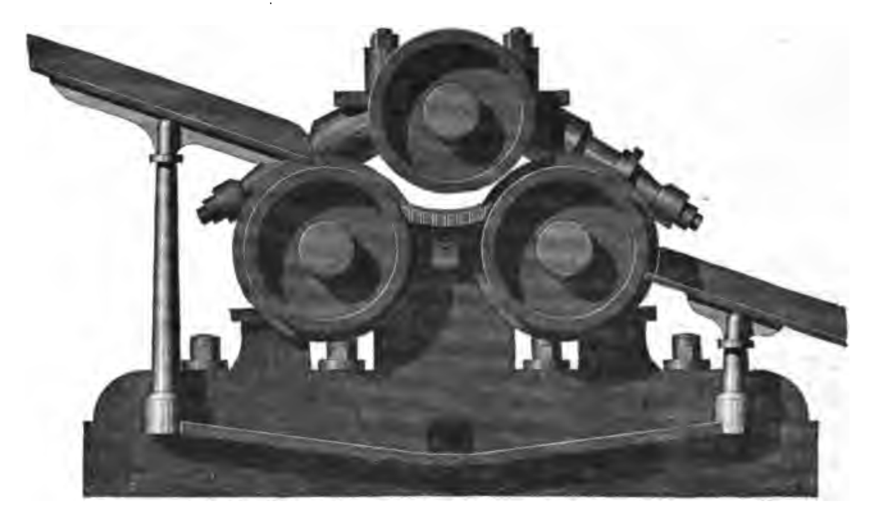


Fig. 135. Walzenpresse für Zuckerrohr.

Reinigungsmitteln dieser Art das allgemeinste und wohl auch noch das wichtigste.

Das Wesen der Sache ist folgendes. Die Knochen bestehen aus Calciumphosphat und anderen Kalksalzen, welche mit organischen Stoffen, namentlich mit Leim, durchzogen sind. Wenn man sie glüht, so verkohlt die organische Substanz zuerst, so daß die Knochen schwarz werden. Bei weiterem Glühen an der Luft verbrennt diese Kohle, die Knochen werden weiß. Letzteres ist zu vermeiden. Glüht man bei Luftabschluß, so bleibt der Überzug von Kohle erhalten, und zwar fein und porös, wenn man dafür sorgt, daß die Destillationsprodukte schnell abziehen.

So hergestellte Knochenkohle hat etwa 10 % Kohle, ist dunkelschwarz, matt und so porös, daß sie an der Zunge haftet.

Die deutlich zu erkennende Wirkung ist:

1. die Knochenkohle verschluckt infolge ihrer Porosität eine erhebliche Menge Flüssigkeit und hält die darin gelösten Stoffe auch bei dem Abwaschen verhältnismäßig fest;
2. die durch längere Einwirkung auf eine zuckerhaltige Lösung gebundenen Stoffe sind vorwiegend die Nebenstoffe, was sich durch Klarwerden der Flüssigkeit herausstellt.

Wie mit diesen beiden Umständen abzurechnen ist, ohne daß man zuviel Substanz verliert und so, daß man das Reinigungsmittel richtig ausnutzt, bleibt beim Rübensafte zu erörtern. Hier sei zunächst der Erfolg dieses Mittels für die Praxis festgestellt. Es ist nicht nur für die Verarbeitung des Saftes von Zuckerrohr, sondern auch für die Rübenzuckerindustrie und manche ähnlichen Betriebe von großer Bedeutung geworden.

Daß die Erfahrungen sich wechselseitig ergänzt haben, gilt, wie von dem Reinigungsmittel, so auch von dem Prozesse des Eindampfens, insbesondere von der Anwendung der Vakuumapparate (vgl. bei Rübensaft).

Hier ist mit einem mehr oder minder vervollkommneten Eindampfprozesse unter Anwendung der bezeichneten Reinigungs- und Klärmittel leicht so weit zu kommen, wie es die verschiedenen Arten von Rohzucker aus Rohr erkennen lassen. Sie sind zwar von sehr verschiedenem Aussehen und haben verschiedenen Zuckergehalt (87—98 %); aber sie besitzen alle den mit der Beschaffenheit des Saftes zusammenhängenden Vorzug, genießbar zu sein. Etwaiger Beigeschmack ist aromatisch; der Geruch ist, selbst wenn die Rohrzucker sehr alt sind, nicht unangenehm. Er erinnert zuweilen auffallend an denjenigen der Rosinen oder des Obstes.

Auch kann man leicht wieder lösen, nochmals filtrieren und in einfachen Pfannen eindampfen.

So kommt es, daß sich an dieser Produktion die ganze Welt beteiligt, sofern die klimatischen Verhältnisse den Anbau des Zuckerrohrs gestatten, daß Rohrzucker dieser Art ebenso in Ägypten und in Australien gewonnen werden, wie in den bezeichneten Hauptproduktionsländern, und daß die verhältnismäßig mangelhafte Verarbeitung der Säfte immerhin Produkte von gewissem Werte liefert.

Für die weitere Verarbeitung dieser Rohprodukte, für die Herstellung weißen, harten Zuckers, der sogenannten Raffinade, sind natürlich andere Einrichtungen erforderlich. Diese haben sich hauptsächlich bei dem Rübenzucker entwickelt und sind dort zu beschreiben.

Inwieweit sie sich auf die Länder, in denen das Rohr zu ziehen ist, übertragen, ist eine für die Versorgung der Welt mit Raffinade sehr wichtige Frage.

Ähnlich liegt die Sache, wenn man Ahorn- und Palmzucker zunächst anschließt; wesentlich andere Verhältnisse ergeben sich dagegen bei Benutzung der Rüben zur Zuckerproduktion.

Natürlich ist der Ahorn, ebenso wie die Palme, nicht grade geeignet, Saftmassen für eine herrschende Fabrikation zu liefern. Dennoch lohnt dieser Betrieb in kleinerem Umfange da, wo gerade die zuckerführende Ahorn- und Palmenart gedeiht.

Der in Betracht kommende Ahorn ist acer saccharinum und acer barbatum. Er wird in dem östlichen Teil der Vereinigten Staaten von Amerika und in Kanada gezogen; daher die amerikanische Bezeichnung: maple (Ahorn) sugar. Palmen, deren Saft diesen Zucker enthalten, sind saguerus Rumphii und micrococos Chilensis; sie gedeihen in Ostindien und auf den zugehörigen Inseln, z. B. auf Java.

Beide Baumarten werden angebohrt und entsäftet, wie bei uns die Birke. Diese Säfte erfahren dieselbe Verarbeitung, wie der Saft des Zuckerrohres, und den Produkten sind dieselben Vorzüge eigen, wie die bei Rohrzucker angeführten.

Die Ahornzuckerproduktion in Amerika beträgt etwa 9000 t.

Daß nun alles dies für heutige Verhältnisse hauptsächlich Rohmaterial für die Raffinerie, d. h. zur Herstellung weißer Produkte, bildet, ist eine später zu verfolgende Sache.

Ehe wir auf das neben dem Rohr wichtigste Vorkommen, die Rübe, übergehen, wäre noch zu erörtern, ob die sonst genannten Vorkommen der Saccharose vielleicht Bedeutung gewinnen können.

Aus sorghum saccharatum, Zuckerhirse, hat man in Amerika versuchsweise Zucker dargestellt, z. B. 30 t im Jahr.

Größerem Betriebe steht aber entgegen, daß sorghum, wenn es einmal geschnitten ist, sich nicht aufbewahren läßt, ohne daß die Saccharose invertiert wird, wahrscheinlich weil der Saft sauer wird.

Die Sache könnte also nur Bedeutung gewinnen, wenn man dörren, d. h. durch Trocknen konservieren könnte. Bis jetzt ist eine Benutzung nur von Mitte August bis Mitte oder Ende Oktober möglich und bleibt deshalb untergeordnet, obwohl sie in dieser Zeit leicht ist.

Bedeutend schwieriger zu verarbeiten ist der bei uns im großen Maßstabe benutzte Rohstoff für Saccharose, die Zuckerrübe. Er hat sich daher verhältnismäßig spät und langsam eingeführt.

Das Ganze ist ein Beispiel, welches sowohl die Schwierigkeiten als den Erfolg solcher Arbeiten klarmacht. Dabei sind die Apparate für die Zurichtung des Rohstoffs, für die Gewinnung des Saftes, für die Trennung seiner Bestandteile, für das Eindampfen unter vermindertem Druck, für die Begünstigung der Kristallisation usw. von entscheidendem

Einfluß gewesen, so daß auf deren Wirkungsweise näher einzugehen sein wird.

Die Rübenzuckerindustrie hat eine wiederholt auf Berlin zurückweisende Geschichte.

Die grundlegende Entdeckung wurde am 3. März 1747 von A. S. Marggraf der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt. Er berichtete über den Saccharosegehalt von Wurzelgewächsen und bewies durch Vorlegung von Proben, daß aus beta cicla, der Runkelrübe, Saccharose mit Vorteil zu gewinnen sei.

Erst nach Marggrafs Tode, 1783, nahm sein Schüler Achard den Gegenstand auf, indem er den Betrieb auf dem Gute Cunern in Schlesien, welches der König Friedrich Wilhelm III. zu diesem Zwecke hergab, 1799 einrichtete. Diese Versuche erregten, als sie bekannt wurden, auch die Aufmerksamkeit der Franzosen, und es entstanden zwei Fabriken in der Nähe von Paris. Sie hatten aber so schlechten Erfolg, daß lange Zeit nachher in der Öffentlichkeit nur von der Sache die Rede war, um sie lächerlich zu machen.

Achard hat sich dadurch nicht entmutigen lassen. Er und deutsche Rübenzüchter (v. Koppy und Nathusius) haben die Sache weiter verfolgt durch Jahrzehnte hindurch, wobei namentlich die Knochenkohle und die Beschaffung geeigneter Rübensorten Verbesserungen herbeiführten. Die Kriegsjahre 1813—1815 brachten aber fast alles zum Stillstand.

Nachher haben zuerst die Franzosen die Sache mit den Erfahrungen Achards, die er veröffentlicht hatte, wieder aufgenommen. In Deutschland fand sie dann allmählich wieder Anklang, so daß wir seit 1836 allgemeine Benutzung haben.

Jetzt ist ein Betrieb vorhanden, welcher von den erwähnten $6^1/_2$ Millionen Tonnen Saccharose, die aus Rüben dargestellt werden, jährlich etwa 2 Millionen Tonnen hervorbringt.

Er befriedigt den ganzen inländischen Bedarf. Dabei werden etwa 150 Millionen Mark als Fabrikatsteuer an den Staat entrichtet und außerdem noch für etwa 200 Millionen Mark an das Ausland verkauft, wenn die Jahresernte an Rüben nicht besonders hinter dem Durchschnitt zurückbleibt.

Der ganze Betrieb ist sehr lehrreich, weil die Scheidung des Zuckers von den übrigen Bestandteilen des Rübensaftes dem Chemiker ebensolche Aufgaben stellt, wie die mechanische Behandlung der Rübe dem Maschinentechniker und die Analyse dem Physiker.

So kommt es, daß Landwirtschaft und Chemie, Maschinenbau und Physik bei diesem Betriebe das Beste herzugeben haben, was sie können und besitzen.

Was die Landwirtschaft betrifft, so zieht man je nach Beschaffenheit des Bodens verschiedene Rübenarten, von denen die Figur 136 einige wiedergibt, doch ist im allgemeinen nur guter Boden dankbar für diesen Betrieb. Die Rübe wird aus Samen gezogen und verlangt Raum, ohne gerade sehr tief zu gehen.

Da nun das Zuckerrohr, wie erwähnt, meterhoch über dem Boden üppig gedeiht, so hat es schon dadurch einen Vorzug: auf der gleichen Bodenfläche kann man bedeutend mehr Rohr als Rüben ziehen.

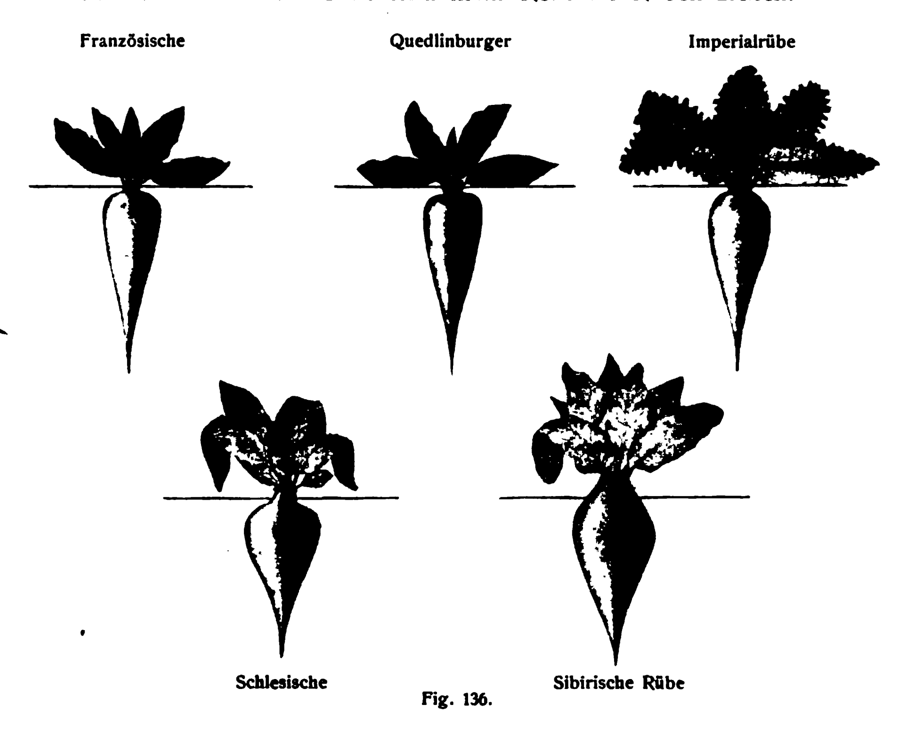


Fig. 136.

Die Rüben verlangen eine tiefgehende Bearbeitung des Bodens und gedeihen besonders bei Anwendung künstlichen Düngers. Dieser Umstand hat von Hause aus dem Betriebe das Interesse der Chemie gesichert, weil die Kultur der Rübe den ersten und auffallendsten Beweis für die Richtigkeit der Liebigschen Theorie von der Pflanzenernährung lieferte.

Bekanntlich hat Liebig den Landwirten die Notwendigkeit dargelegt, daß sie dem Boden diejenigen Mineralstoffe wiedergeben, welche sie ihm in Form von Ernten entziehen. Da nun die Zuckerrübe viel Mineralstoffe gebraucht, da ihre Kultur etwas Neues war, so wurde dieser Betrieb besonders lehrreich.

Man erkannte deutlich den Einfluß der Kalisalze auf den Zuckergehalt der Rüben; auch der Umstand, daß diese Pflanzen Phosphorsäure gebrauchen, kam sofort in Betracht. Er gab den Anstoß zur Verarbeitung von Knochen, von Guano und von Phosphoriten auf lösliche Phosphate, so daß im ganzen die Industrie der künstlichen Dünger mit der Rübenzuckerindustrie an Bedeutung gewann.

Die starke Zufuhr mineralischer Stoffe — die auch zu stark werden kann und der Berechnung bedarf — hat natürlich zur Folge, daß die Säfte der Rüben Salze enthalten und andere »Nichtzuckerstoffe« führen.

In runden Zahlen hat man folgendes Bild einer Durchschnittszusammensetzung des Saftes von brauchbaren Zuckerrüben:

Saccharose	10—18 %,
Nichtzucker, organisch 1	1,5—2 %,
» anorganisch 0,5—1 .	
Wasser	88,5—80 %.

In der Gruppe »Nichtzucker« gibt es nun sehr verschiedene Stoffe.[1]) Es gibt solche, die Beigeschmack geben, und solche, die durch Zersetzung Geruch entwickeln. Im ganzen machen es diese 1½—2 % Nebenstoffe unmöglich, aus dem Rübensafte durch einfache Arbeit genießbaren Rohzucker herzustellen, wie dies aus dem Safte von saccharum officinarum, von Ahorn und Palme gelingt.

Um einen allgemeinen Überblick über diese den Betrieb beeinflussenden Nebenstoffe zu geben, seien fünf Gruppen bezeichnet:

1. Salze anorganischer Säuren, z. B. Kaliumphosphat (K_2HPO_4), Kaliumsulfat (K_2SO_4), Chlorkalium (KCl);
2. Salze organischer Säuren, z. B. Kalium- und Calciumoxalat ($C_2O_4K_2$ und C_2O_4Ca); auch wohl freie Säuren, die vor der Verarbeitung abzustumpfen sind: Weinsäure, Äpfelsäure usw.;
3. stickstoffhaltige organische Stoffe, z. B. Proteïn (Eiweiß), das mit Gerbsäure dunkle Reaktion gibt und gefällt wird; Asparagin und andere Stickstoffverbindungen, die in den Pflanzensäften gewöhnlich zu finden sind.

   Dazu kommen Besonderheiten, wie z. B. Betaïn ($C_5H_{11}NO_2$), so genannt, weil es in der Beta cicla gefunden wurde;
4. Pektin und gummiartige Stoffe;
5. andere Zuckerarten wie Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$, die zwar nur in Bruchteilen von Prozenten vorkommt, aber so stark polarisiert, daß die Untersuchung dadurch erschwert wird.

[1]) Vgl. A. Rümpler, Die Nichtzuckerstoffe der Rüben (Braunschweig 1898).

Mit dieser ganzen Summe von Nebenstoffen hat man im Betriebe der Rübenzuckerfabrikation zu rechnen; sie finden sich angehäuft in der Melasse. Diese Nichtzuckerstoffe im Rübensafte haben die Hilfe der Chemie von Anfang an notwendig gemacht, und so sind es eine Reihe von Trennungsmethoden, die in diesem Betriebe ihre Rolle bereits spielen und noch Anwendung zu finden bestrebt sind.

Was ferner die Physik betrifft, so sind Vakuumapparate und Polarisationsinstrumente von der Zuckerindustrie in allgemeine Aufnahme gebracht worden.

Der Maschinenbau endlich liefert eine große Anzahl stets in Verbesserung begriffener Vorrichtungen, welche in diesem Zusammenhange Besprechung zu finden haben.

Der Saccharosegehalt der Rüben schwankt, wie die Zahlen zeigen, stark. Zunächst ist also die übliche Prüfung des Rohstoffes zu erwähnen, und zwar die Zuckerbestimmung in den Rüben.

Die Zuckerbestimmung in den Rüben ist das zweite Beispiel für Aufgaben dieser Art, wenn wir an das erste, nämlich die Stärkebestimmung in den Kartoffeln erinnern. Dieses zweite Beispiel zeigt von neuem, daß solche für die Wertschätzung des Rohstoffs maßgebende Bestimmungen ihre ganz besondere Ausarbeitung verlangen.

Zuerst benutzte man auch hier das spezifische Gewicht und zwar dasjenige des von den Rüben abgepreßten Saftes. In Wirklichkeit kann man aber daraus keinen richtigen Wert ableiten. Denn die Rübe besteht nicht nur aus Saft, sondern hinterläßt beim Abpressen einen Rückstand, das sogenannte Mark, und das Verhältnis von Saft zu Mark ist kein konstantes.

Die Aufgabe bei allen derartigen Bestimmungen geht aber darauf hin, einen Wert festzustellen. In diesem Falle handelt es sich um den Wert der Rüben; denn diese kauft und verarbeitet man nach dem Zuckergehalt. Davon hängt der Wert ab.

Wenn also die Probe den Zuckergehalt im Safte feststellt, so fragt es sich weiter: welches ist das Verhältnis von Rübe zu Saft? Dabei hat man sich zuerst mit einer allgemeinen Zahl geholfen und angenommen, die Rübe enthalte 95—96 % Saft. Deshalb verkleinerte man die gefundene Zahl im Verhältnis 100 : 95 oder 100 : 96.

Da aber die Menge der Preßrückstände stärker schwankt, als hiernach angenommen ist, also mehr als 5 und weniger als 4 % betragen kann, und da der Saft nicht nur Zucker, sondern auch andere Stoffe in Lösung enthält, so häufen sich die Fehler und muß man unmittelbar an die Rüben anknüpfen, obwohl dies weniger schön aussieht, als wenn man erst klaren Saft herstellt und diesen untersucht.

Also gibt es Methoden der Bestimmung von Saccharose in den Rüben, von denen die folgende das einfachste Beispiel bietet.

Die zerriebene oder sonstwie zerkleinerte Rübenmasse wird in einem Rohr abgewogen, welches unten durch ein Filter verschlossen ist und oben mit irgendeiner Kühlvorrichtung verbunden wird, außerdem aber seitliche Löcher hat. Dieses Rohr paßt in ein weiteres Rohr hinein, und mit dem letzteren wird unten ein Kölbchen, welches verdünnten Alkohol enthält, verbunden.

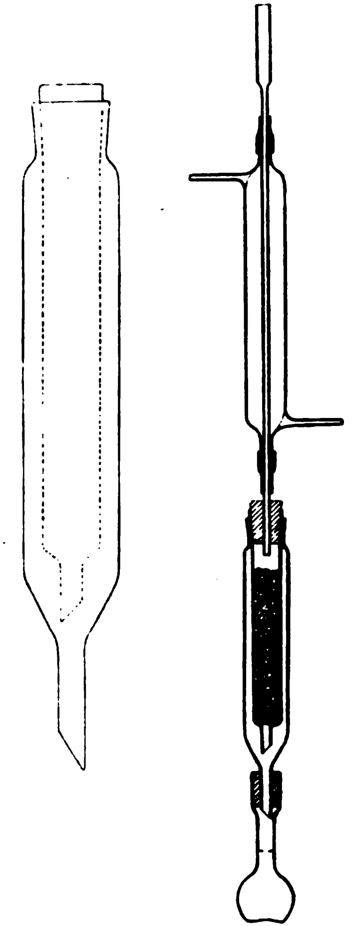


Fig. 137. Zuckerbestimmung in den Rüben.

Bringt man den letzteren dann zum Sieden, so durchstreichen die Dämpfe das mit Rüben beschickte Rohr, verdichten sich im Kühler, und es tropft eine alkoholische Zuckerlösung in das Kölbchen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis aller Zucker ausgelaugt ist.

Den Apparat versteht man leicht aus Figur 137.

Die Arbeitsweise ist folgende. Der Alkohol hat 90—94 % und ein spezifisches Gewicht von 0,83. Nachdem alles gelöst ist, bringt man die Flüssigkeit im Kölbchen auf 100 ccm und polarisiert (siehe bei Reaktionen auf Saccharose und quantitative Bestimmung).

Neben dieser Methode sind allerlei andere vorgeschlagen, die leichter auszuführen sind und in manchen Fällen genügen können. Das Wesen der Aufgabe wird aber durch die angeführte richtig bezeichnet, und deren Zuverlässigkeit ist allgemein anerkannt. Sie knüpft richtig an den Rohstoff an.

Darstellung von Rohzucker aus Rüben.

Für die Gewinnung des Saftes, welcher Saccharose enthält, könnte im großen ein entsprechendes Verfahren gedacht werden wie bei der Probe. Dies ist wiederholt vorgeschlagen worden, hat sich aber nie

durchführen lassen. Man hat wieder ein Beispiel vor Augen, welches beweist, daß Arbeit im großen anders zu betreiben ist wie Laboratoriumsarbeit. Obwohl es sich in der Fabrik ebenso darum handelt, allen Zucker aus der Rübe zu gewinnen, wie bei der Probe, kann man doch nicht mit Alkohol arbeiten.

Denn es ist in den Fabriken nichts Ungewöhnliches, daß 200 t, das ist 200000 kg Rüben täglich verarbeitet werden. Dazu braucht man ungeheure Mengen von Flüssigkeit, und wenn diese Flüssigkeit Alkohol ist, werden die unvermeidlichen Verluste viel zu teuer. Man würde auch eine große Feuersgefahr schaffen und in allerlei Schwierigkeiten kommen. Im Laboratorium dagegen kommt es auf die Kosten des Alkohols nicht an, wenn nur ein richtiges Ergebnis zustande gebracht wird. Die anderen Schwierigkeiten kommen dort nicht in Betracht.

Auch mit Alkohol kommt man über die sorgfältige Zerkleinerung nicht hinweg, weil die Rüben verhältnismäßig hart und die Zellen, die den Saft einschließen, klein sind; 1 ccm Rübenfleisch enthält etwa 60000 Zellen. Zerkleinerung ist also eine notwendige und schwierige Arbeit.

Dieser Arbeit der Zerkleinerung hat man nun im Laufe der Zeit verschiedene Formen gegeben; damit beginnen die Verschiedenheiten der Saftgewinnung im großen.

I. Preßverfahren.

Wie die Kartoffeln, so kann man die Rüben zerreiben, und zwar sind die Reiben bzw. die »Sägeblätter« derselben so herzurichten, daß die Zellen möglichst zerrissen werden.

Dann ist der »Rübenbrei« auszupressen mit Hilfe von geeigneten Apparaten.

Es bleiben »Preßlinge« zurück.

Dieses früher allgemein übliche Verfahren ist bei uns völlig verlassen. Bei der ungeheuren Kleinheit der Rübenzellen wirken die erwähnten Mittel schlecht. Der Rübenbrei verhält sich wie ein Schwamm, der den Saft unvollkommen abgibt. Man muß die Arbeit wiederholt mit Wasser wieder aufnehmen, um Verluste zu vermeiden.

Namentlich aber kommt in Betracht, daß die zerriebenen und zerdrückten Zellen ihren ganzen Inhalt hergeben, während durch andere Verfahren eine gewisse Trennung des Zuckers von dem übrigen Inhalte der Zellen ermöglicht wird; besonders durch Diffusion. Zunächst schließt sich an

II. Auslaugeverfahren.

a) Auslaugen getrockneter Schnittstücke. Wenn man die Pflanzenzelle trocknet, wird sie brüchig und leicht zerreiblich. Nachher macht es keine Schwierigkeit, den Inhalt der Zellen durch Auswaschen zu gewinnen.

Es bleibt dann der Faserstoff der Zellen als Unlösliches zurück; der ganze Saft, etwas gebräunt durch den Trockenprozeß und verdünnt mit Wasser, wird gewonnen.

Zu diesem Zwecke feuchtet man die trockenen Schnitzel wieder an, und zwar mit etwas Kalkmilch, weil immer mit saurer Reaktion zu rechnen ist; man laugt sie dann mit warmem Wasser schnell aus. Bei 80° in großen, zylindrischen Gefäßen findet diese sogenannte »Mazeration« statt.

Die Verarbeitung des so erhaltenen Saftes zeigt natürlich, daß er ziemlich unrein ist. Er enthält erstens alle Nichtzuckerstoffe der Rüben und ferner gewisse Veränderungsprodukte, die beim Trocknen entstanden sind: Karamel, Invertzucker usw.

Der große Fortschritt, der auf diesem Gebiete gemacht wurde, liegt demgegenüber darin, daß man nicht nur jede Veränderung der Säfte vermeidet, sondern auch einen Teil der Nichtzuckerstoffe gleich bei Gewinnung des Saftes zurückläßt. Das ist der Vorteil der allgemein üblichen

b) Diffusionsverfahren, bei welchen das Verhalten frischer Pflanzenzellen zu einer, wenn auch nicht vollständigen, so doch wesentlichen Reinigung der Säfte benutzt wird.

Der Vorgang, der mit diesem Erfolge benutzt wird, ist derjenige der Endosmose bzw. Exosmose, das Eintreten von Wasser in die Zelle bzw. das Austreten von Saft durch die Zellwand hindurch.

Wenn man sich eine einzelne Rübenzelle von heißem Wasser umspült denkt, so hat man einen Austausch von Wasser und Saft durch die Zellwand hindurch anzunehmen. Dabei diffundieren aber die verschiedenen, in dem Saft enthaltenen, gelösten Stoffe nicht gleichmäßig; vielmehr gehen die kristallinischen Stoffe leicht durch, während die kolloiden, amorphen Stoffe hauptsächlich zurückbleiben.

Das bedeutet in diesem Falle: man hat vor Beginn des Vorganges, der im Betriebe »Diffusion« genannt wird, Saft in der Zelle und Wasser draußen, nachher Eiweiß in der Zelle, Wasser und Zucker draußen.

Natürlich wird der Vorgang dadurch schwieriger, daß man nicht mit einzelnen Zellen, welche vom Wasser umspült werden, rechnen kann, sondern selbst in den feinsten Schnitzeln noch große Zellaggregate vor sich hat.



Überhaupt wird man nie an eine vollständige Trennung denken können, weil viele Zellen zerrissen werden müssen.

Aber größere Reinheit wird erzielt und damit, daß eine reinere Zuckerlösung aus den Zellen austritt, ist naturgemäß verbunden, daß die Eiweißstoffe usw. vollständiger bei den Rückständen bleiben. Dies wiederum macht den Nährwert der letzteren zu einem höheren. Es tritt also eine nach beiden Seiten hin rationelle, freilich nicht vollständige Trennung ein.

Auch bei diesem Verfahren sind Schnitzel herzustellen, und zwar möglichst dünne, für den Prozeß der Diffusion geeignete, aus den vorher vollständig abgeputzten, gereinigten Rüben.



Fig. 138. Schnitzelmaschine.

Die letzteren kommen also zuerst in eine Schwemmanlage, in welcher sie äußerlich gereinigt werden, und dann in eine Schnitzelmaschine. Diese ist mit geeigneten Schneidevorrichtungen versehen, wie z. B. die nebenstehend gezeichnete (Figur 138) erkennen läßt.

Die Rüben werden durch einen Zuführungsschacht der in schnellen Umlauf versetzten, horizontal im Boden des Kastens angebrachten Schnitzelscheibe zugeführt. Diese Scheibe hat acht horizontal eingespannte und leicht zu wechselnde Messer in acht passend geordneten Ausschnitten. Jedes »Messer« wiederum besteht aus einer großen Zahl fingerförmiger, scharfgeschliffener Klingen, welche bei Umdrehung der Scheibe schnell aufeinander folgen und lauter flache Schnittstücke von den Rüben abschaben.

Die Scheibe und die fingerförmige Klinge sieht man auf den Figuren 139 und 140.

Die Dicke dieser Schnittstücke hängt von dem Abstand der Messerkanten von der sogenannten Gegenschiene ab und wird durch Einstellung des Apparates bestimmt. Die Scheibe macht z. B. 160 Touren in der Minute und schneidet 5000 kg Schnitzel in der Stunde.

Um nun bei der Diffusion die beabsichtigte Trennung der in dem Safte enthaltenen Bestandteile so vollständig wie möglich zu machen, nimmt man eine gewisse Erwärmung zu Hilfe. Die mäßige Erwärmung begünstigt den Vorgang der Endosmose und Exosmose, während freilich starke Erwärmung die Zellen zersprengt und den ganzen Vorgang unterbricht.

Die Temperatur kann ohne Schaden auf 87—90° C. gebracht werden; doch muß dies allmählich erfolgen. Man arbeitet also nicht in einem einzelnen Gefäß, sondern hat eine Zusammenstellung derselben, eine sogenannte »Diffusionsbatterie« in besonderen Gebäuden, wo die etwa 5 m hohen Gefäße durch zwei Stockwerke hindurchgeführt werden. Die einzelnen Gefäße sind stehende Zylinder von Eisen, welche oben und unten Siebeinlagen haben, um die Schnitzel zu halten, während der Saft frei durchgeht.

Den letzteren erwärmt man, bzw. hält man warm, indem man ihn in »Kalorisatoren«, d. h. durch Dampf erwärmte besondere Zylinder eintreten läßt oder während des Übergangs aus einem Diffuseur in den anderen durch direkten Dampf erhitzt. Denn man muß ver-

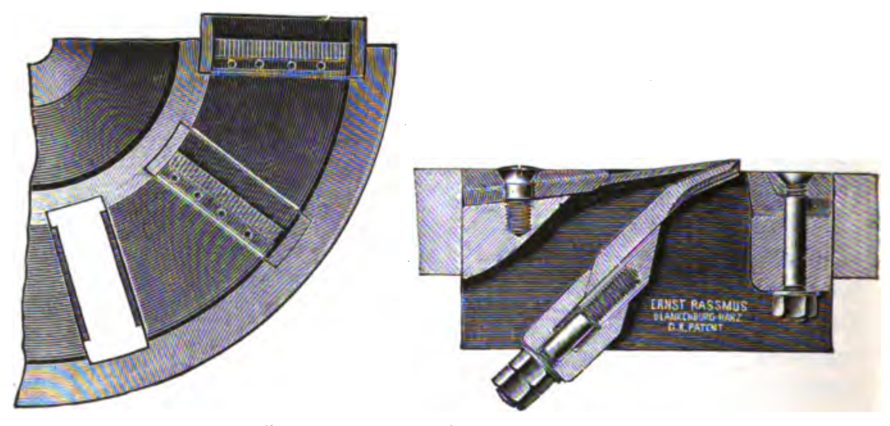


Fig. 139 u. 140. Schneideapparat mit Klinge.

meiden, den Dampf unmittelbar auf die Schnitzel zu führen, weil dadurch die osmotische Wirkung der Zellen gestört wird.

Oben am Zylinder sind noch kleine Röhren mit Hähnen zum Ablassen von Gasen. Es kann Luft eingesperrt werden oder Kohlensäure sich bilden. Das Ganze erklärt die Figur 141.

Zwischen je zwei solcher Diffusionsapparate steht ein Kalorisator, das ist der Erwärmungsapparat. Gewöhnlich hat man zylindrische, eiserne Gefäße, in denen eine Anzahl von Heizröhren, mit Dampf erwärmt, liegen oder stehen. Der Saft fließt also von einem Diffusionsapparat zum andern jedesmal durch solchen Wärmeapparat und nimmt dessen Temperatur an: 20°, 30°, 40°, usw. bis 80° oder 90° C.

Über die Diffusion selbst gilt folgendes:

1. Es sind gewöhnlich acht der erwähnten Diffusionsapparate mit Rübenschnitzeln gefüllt, während die ganze Diffusionsbatterie aus

zehn Apparaten besteht. Das Wasser tritt in den ersten der acht Apparate, also z. B. in Apparat 1, mit gewöhnlicher Temperatur ein und fließt nach allmählicher Steigerung der Temperatur als brauchbarer, zuckerhaltiger Saft aus Apparat 8 ab.

Dazu gehört der nötige Druck aus einem höher stehenden Wasserbehälter und die Verbindungen sämtlicher Apparate durch Rohrleitungen, die auch zu schließen sind. Denn die Reihenfolge der Apparate wechselt nach einiger Zeit.

2. Es folgt die Ausschaltung eines Apparats, ohne daß der Zusammenhang des ganzen Systems gestört wird.

3. Diese Ausschaltungen erfolgen nach einem bestimmten Plane, so daß die frischen Schnitzel jedesmal an das Ende der Reihe kommen.


Fig. 141. Diffusionsapparat.

Die frische Pflanzenzelle kommt also nicht mit kaltem Wasser in Berührung, sondern mit einer warmen Lösung, welche schon ziemlich viel aufgenommen hat und eine mäßige Wirkung ausübt.

Dagegen fließt das frische, kalte Wasser auf Schnitzel, welche schon sehr stark ausgelaugt sind, so daß der letzte Rest von Zucker durch die stark lösende Wirkung des Wassers entnommen wird und nur noch »Rückstände« bleiben.

Daraus folgt zunächst, daß in jedem der äußerlich gleich aussehenden Apparate ein anderer Zustand ist, sowohl was die zu entzuckernde Masse als was das Lösungsmittel betrifft.

Die Diffuseure werden der Regel nach in zwei parallelen Reihen aufgestellt; doch erfolgt ihre Zusammenstellung bisweilen auch so, daß ein Kreis gebildet wird. Dies hat den Vorzug, daß die Schnitzelmaschine in der Mitte steht und die frischen Schnitzel dem auf die Saftbestandteile der Rübe ungünstig wirkenden Einfluß der Luft so schnell wie möglich entzogen werden; ferner, daß die ausgelaugten Schnitzel alle nach der Mitte entleert und von dort durch eine Schnecke abgeführt werden, wie man auf der Figur 142 erkennt.

Die Verschiedenheit des Zustandes im Innern der einzelnen Apparate und die Art des Betriebes ergeben sich aus folgendem Beispiel, welches nicht etwa den Beginn der Arbeit darstellt, sondern zur Voraussetzung hat, daß alles in ununterbrochenem, regelmäßigem Gange ist.

Die Apparate 1—8 sind mit Rübenschnitzeln und mit Wasser beschickt worden. Die Schnitzel in Nr. 1 sind so gut wie völlig entzuckert, diejenigen in Nr. 8 so gut wie gar nicht; das Wasser bzw. der dünne Saft in Nr. 1 hat gewöhnliche Temperatur. Der starke Saft, welcher in Nr. 8 einfließt, hat eine ganze Reihe von Kalori-

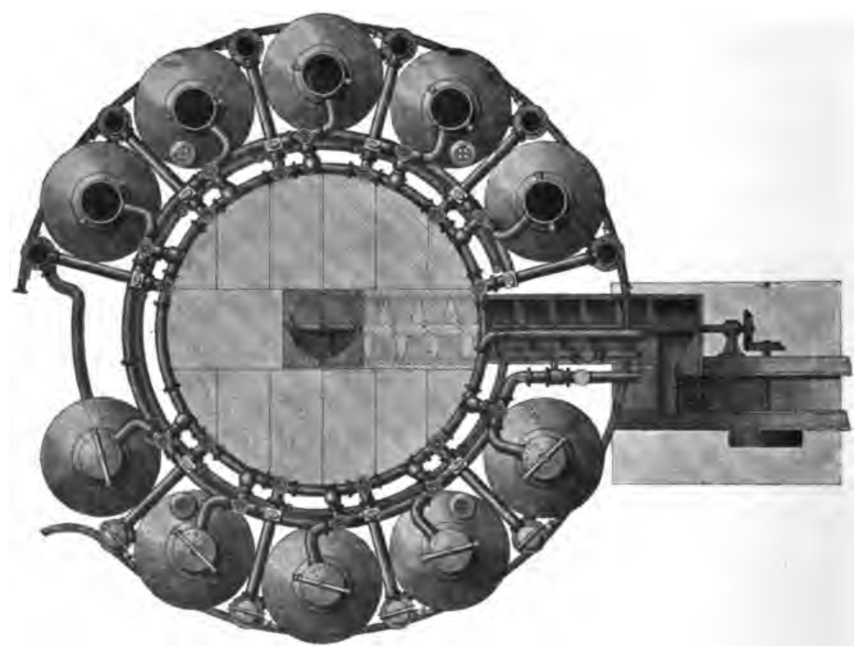


Fig. 142. Diffusionsbatterie.

satoren durchflossen und infolgedessen 80 °; in allen zwischenliegenden Apparaten sind Zwischenzustände.

Man hat sich folgendes Bild (Fig. 143) von der Sache zu machen.

Wenn soviel Saft abgeflossen ist, als dem Inhalte des Apparats 8 entspricht, tritt Veränderung ein: man schaltet Nr. 1 aus und verbindet mit Nr. 9. Es folgt ein Übergangszustand, weil Nr. 9 erst mit Saft gefüllt werden muß, und zwar von Nr. 8 aus.

Während dieses Übergangszustandes fließt zwar Wasser auf Nr. 2 und rückt der Saftinhalt von einem Gefäß zum anderen, aber es fließt noch kein Saft ab (Fig. 144). Erst nachdem der starke Saft von Nr. 8 sich an

den ganz frischen Schnitzeln in Nr. 9 weiter mit Zucker beladen hat, tritt der zweite Saftabfluß ein, wie Figur 145 zeigt:

So folgt ein Übergang nach dem anderen und rückt der Wasserzufluß dem Zylinder 8 immer näher. Schließlich sind acht Füllungen über denselben hingegangen: die Schnitzel sind ausgelaugt.

Diese Saftgewinnung ist nun die allgemeine. Sie hat große Vorzüge, insofern sie ununterbrochen beliebige Mengen zu verarbeiten gestattet und verhältnismäßig gute Säfte liefert. Die letzteren enthalten der Menge nach viel weniger Nebenbestandteile als die Rüben; qualitativ ist aber mit allen Nebenstoffen zu rechnen, welche erwähnt worden sind.

Auch hängt mit dem Diffusionsverfahren die sogenannte Kampagne

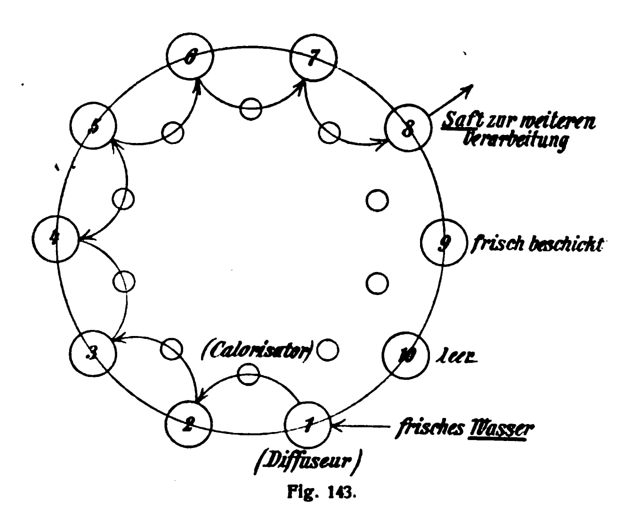


Fig. 143.

zusammen. Die Arbeit kann nur in der Zeit des Jahres nach Ernte der Rüben stattfinden, also von September ab 2—4 Monate, weil die Rübenzelle allmählich für die Diffusion ungeeignet wird.

In dieser Beziehung also würde das Trockenverfahren unabhängiger machen.

Nach der Diffusion bleiben die Schnitzel in stark aufgeschwemmtem Zustande zurück. Sie müssen in besonderen »Schnitzelpressen« von der Hauptmenge des Wassers befreit werden, bevor sie ihrer natürlichen Bestimmung, der Verwendung als Futtermittel zugeführt werden können. Verbesserungen sind also durchaus nicht ausgeschlossen. Patentgesuche auf Saftgewinnungsverfahren sind nichts Ungewöhnliches.

Auf die Saftgewinnung folgt die »Scheidung« oder Läuterung mit Hilfe von Kalk.

Erwärmen der Säfte mit einem Alkali hat den wesentlichen Erfolg, daß freie Säuren neutralisiert und Stickstoffverbindungen, wie Asparagin und Betaïn, unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt werden.

In der Technik findet Kalk allgemein Anwendung, wenn es sich um alkalische Wirkung handelt, weil er das billigste Mittel dieser Art ist, und weil der Überschuß von Kalk so, wie gezeigt wurde, d. h. durch Anwendung von Kohlensäure leicht zu beseitigen ist, während es schwieriger ist, mit überschüssigem Natron oder Kali abzurechnen. Auch hier ist die Verwendung von Kalk üblich, obwohl dadurch einige nicht zu verkennende Erschwerungen des Betriebes herbeigeführt werden.

Durch die Anwendung von Kalk werden die vorhandenen Säuren

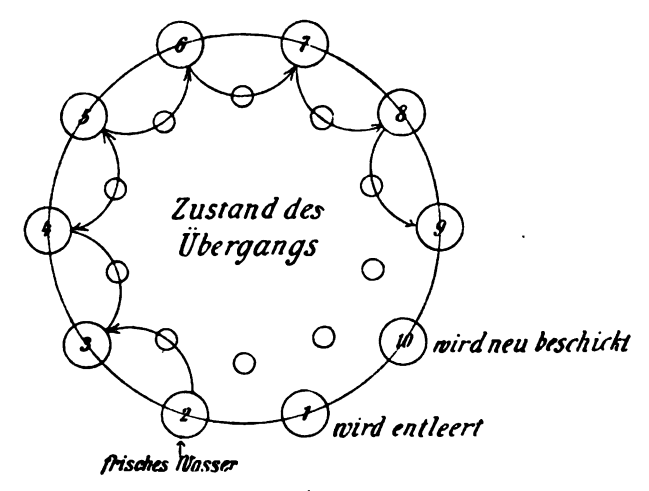


Fig. 144.

des Saftes, z. B. Oxalsäure, in schwerlösliche Salze übergeführt, so daß man in Verbindung mit anderen Ausscheidungen große Mengen von Schlamm, der besonders behandelt werden muß, erhält.

Ferner werden durch das Erhitzen mit Kalk die vorhandenen Alkalisalze zersetzt, so daß man auch nach Entfernung des Kalküberschusses durch Kohlensäure alkalische Reaktion der Säfte, mit der besonders zu rechnen ist, behält.

Trotzdem ist die Kalkscheidung des Zuckersaftes als die wesentlichste Reinigung anzusehen; sie ist allmählich so ausgebildet worden, daß man in den Rübenzuckerfabriken von der Anwendung der Knochenkohle unabhängig geworden ist, indem man verhältnismäßig viel Kalk anwendet.

Wir sehen wieder den Unterschied von Arbeit im Laboratorium

und in der Technik vor Augen. Wenn es darauf ankommt, eine Zuckerlösung zu klären, und man beliebige Mengen zur Verfügung hat, sind Klärmittel wie Knochenkohle sehr gut. Wenn man aber rechnen muß mit dem Ergebnis, so kommt in Betracht, daß in diesem Klärmittel sehr viel Zucker zurückgehalten wird.

Man sieht, daß die Kohle viel von der aufgegossenen Substanz verschluckt, daß man diese nicht verloren geben kann, sondern genötigt wird, sie durch Auswaschen wiederzugewinnen und so einen großen Teil der reinigenden Wirkung wieder aufhebt.

Infolgedessen haben fast alle Rohzuckerfabriken bei uns die Be-

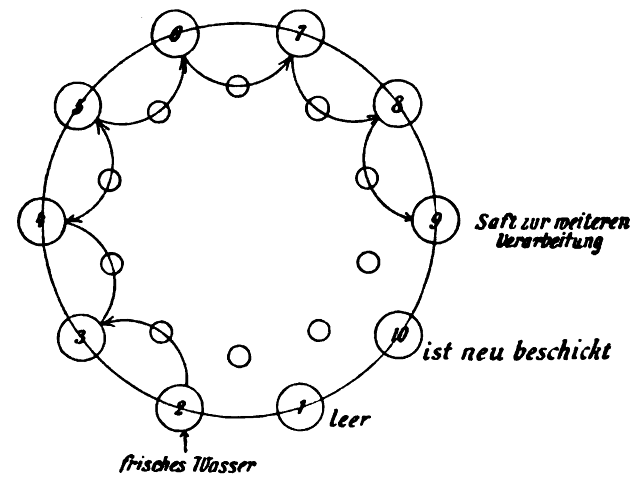


Fig. 145.

nutzung von Knochenkohle aufgegeben; sogar die Raffinerien gehen mehr und mehr davon ab.

Die dadurch an Bedeutung gewinnende Scheidung der Säfte mit Kalk erfordert nachher eine Behandlung mit Kohlensäure. Denn zu den beiden äußerlich erkennbaren Wirkungen des Kalks, zu der Entwicklung von Ammoniak aus den im Safte vorhandenen Stickstoffverbindungen und der Bildung eines Schlammes, bestehend aus schwerlöslichen Kalkverbindungen, geronnenen Stoffen usw. kommt die Bildung löslicher Calciumsaccharate, welche durch Kohlensäure zu zerlegen sind, und freier Alkalien, die neutralisiert werden müssen.

Beide Arbeiten, das Erwärmen mit Kalk und das Einleiten von Kohlensäure, werden in demselben Apparate ausgeführt; denn auch bei dem Einleiten ist zu erwärmen, so daß keine Bikarbonate bestehen bleiben. Die Apparate sind große viereckige Kästen aus

Eisenblech, in denen sich ein mehrfach hin und her geführtes Dampfrohr und ein aufrecht stehendes, mit vielen Löchern versehenes Rohr zum Einleiten der Kohlensäure befindet. Jedes Rohr ist durch passende Ventile verschließbar, während oben an den Kästen Öffnungen zum Einfüllen und Abziehen, auch zum Entlassen von Dampf und von Ammoniak sind, wie die Figuren 146 und 147 erkennen lassen.

Die an und für sich einfachen Arbeiten des Kochens mit viel Kalk und der Zerlegung von löslichen Kalkverbindungen — bis auf einen kleinen Rest von Calciumsaccharat, den man absichtlich den

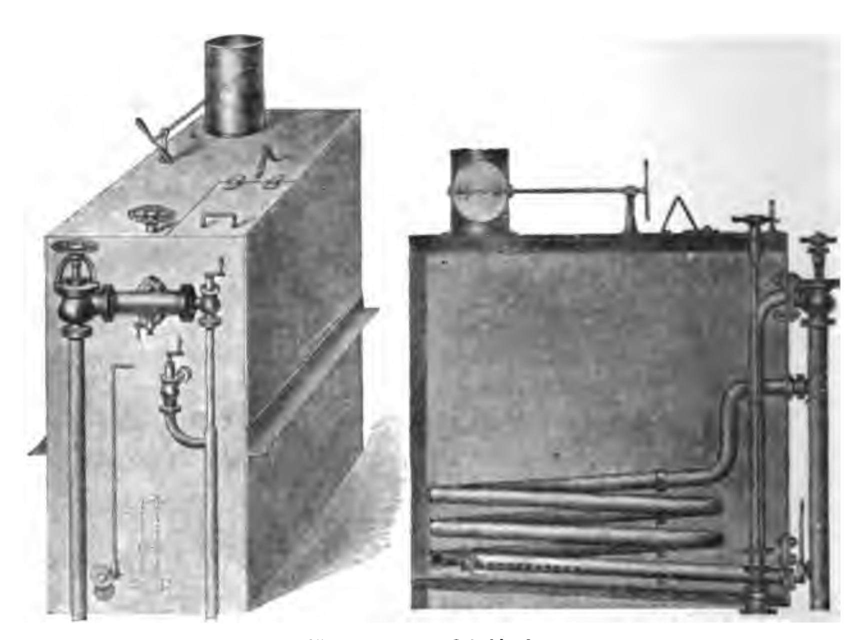


Fig. 146 u. 147. Scheidepfanne.

Lösungen beläßt, weil sie dadurch widerstandsfähiger beim Kochen werden — verlangen nicht unwesentliche Hilfsarbeiten. Man muß Niederschläge von Lösungen trennen, ohne die letzteren zu verdünnen und ohne viel zu verlieren; ferner ist kaustischer Kalk und Kohlensäure zu beschaffen.

Für die Filtrierarbeit, die hier zu leisten ist, sind Schleudertrommeln, wie bei Stärkemehl beschrieben, nicht geeignet; es kommt ein anderer, ebenso gebräuchlicher Apparat zur Verwendung, die »Filterpresse«.

Die Filterpresse hat eine Anzahl von Hohlräumen, die durch Rahmen umschlossen sind und mit dem abzupressenden Schlamm durch ein Druckrohr beschickt werden. Mit diesen Rahmen wechseln in der

ganzen Zusammenstellung Platten ab, die lauter rinnenartige Vertiefungen haben. Zwischen Rahmen und Platten kommen die Filtertücher (vgl. die Figur 89 auf S. 415).

Durch die Pressung wird der Saft abgedrückt und fließt durch die Rinnen nieder, während der Kalkschlamm als feste Masse den Hohlraum der Rahmen ausfüllt.

Was die beiden Hilfsstoffe, den Kalk und die Kohlensäure, betrifft, welche für die »Scheidung« und die »Saturation« nacheinander benutzt werden, so erfolgt deren Darstellung in den Zuckerfabriken durch einen einzigen Prozeß, nämlich durch Glühen von Kalkstein, d. i. Calciumkarbonat:

$$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Calciumoxyd (gebrannter Kalk)}}{CaO} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Der Kalkstein wird in großen Schachtöfen zersetzt und liefert Ströme von Kohlensäure, freilich vermischt mit den Bestandteilen der Luft.

Bei dieser Reinigung der Zuckersäfte zeigt sich nun deutlich, daß die Beschaffung des Rohstoffes, d. h. der Rüben, nicht gleichgültig ist.

In Fabriken, deren landwirtschaftliche Seite gut ausgebildet ist, so daß nur reife, gut geerntete und gut aufbewahrte Rüben zur Verarbeitung kommen, sind Kalk und Kohlensäure zur Reinigung der Säfte meist ausreichend. Wo aber sogenannte Kaufrüben, d. h. Rüben, die von kleinen Landwirten zusammengebracht wurden und in ihrer Zusammensetzung verschieden sind, die auch, weil sie längere Zeit gelagert haben, nun in weniger gutem Zustande sind, verarbeitet werden, genügen diese Mittel nicht.

Trotzdem greift man kaum mehr auf die Knochenkohle zurück, sondern benutzt zur Verbesserung solcher Säfte die schweflige Säure, und zwar für sich allein oder in Verbindung mit Kohlensäure, die zum zweiten Male nach ebenfalls erneuter Einwirkung von Kalk angewendet wird.

Die Knochenkohle ist also unschätzbar gewesen in der ersten Zeit, als es sich darum handelte, überhaupt brauchbare Resultate zu erzielen. Sie bleibt ein wirksames Hilfsmittel in einigen Raffinerien und in manchen anderen Fällen. Aber hier, in dem großen Betriebe, wird sie nun mehr und mehr entbehrlich.

Im übrigen besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Verarbeitung von Zuckersaft aus Rüben und derjenigen des Saftes aus Zuckerrohr.

Die Nichtzuckerstoffe der Rüben erschweren die Arbeit so, daß man allgemein darauf verzichtet, durch einen einzigen Prozeß genieß-

bare Produkte zu machen. Alles bisher Besprochene und noch vieles Weitere macht die Arbeit auf ein nicht zum Genusse bestimmtes Rohprodukt, auf Rohzucker, aus. Diese Rohprodukte werden erst durch Raffination in sogenannte Raffinade, d. h. in genießbare, weiße Ware übergeführt.

Zunächst verlangt nun das Eindampfen der großen Mengen stark verdünnter Säfte, welche aus Diffusion, Scheidung und Behandlung mit Kohlensäure bzw. schwefliger Säure hervorgehen, besondere Einrichtungen.

Die in beschriebener Weise hergestellten, nun einzudampfenden Säfte enthalten etwa 9 % Trockensubstanz. Verarbeitet man, wie oben angenommen, täglich 200 t (200 000 kg) Rüben, so hat man über 300 000 kg Wasser täglich aus den verdünnten Säften zu verdampfen.

Zu der ungünstigen Beurteilung, welche dieser Betrieb in der ersten Zeit erfuhr, gehörte es daher, daß man die Rübenzuckerfabriken Wasserdampfanstalten nannte. Auch wenn man die großen Erfolge der Sache kennt, muß man sich klar sein, daß solche Wasserverdampfung das Ganze unmöglich machen würde, sobald man sie verschwenderisch oder unregelmäßig leitete.

In der Tat kommen dabei besondere Einrichtungen in Betracht, und diese werden im wesentlichen durch zwei Rücksichten bestimmt:

1. soll man nicht Heizkraft bzw. Brennstoff verschwenden,
2. darf man durch die Art des Verdampfens das Produkt nicht schädigen, was bei Zuckerlösungen, die Salze und andere Nebenstoffe enthalten, um so mehr eintritt, je länger und stärker man erhitzt.

Beides wird zusammen erreicht in denjenigen »Verdampfapparaten«, welche den Saft bis auf die mittlere Stärke von 50 bis 60 % Saccharose bringen. Dann aber bleibt nur der letztere Gesichtspunkt maßgebend, und man verliert Wärme, um die Eigentümlichkeiten des Zuckers zu schonen.

Also gehört zu dem Betriebe eine passende und genügende Ermittlung des Gehalts der Säfte an Saccharose. Diese erfolgt allgemein mit Hilfe besonders hergerichteter Aräometer, der sogenannten Saccharometer, die nach Maßgabe der zu Anfang mitgeteilten Tabelle den Gehalt in Prozenten angeben. Sie zeigen demnach bei 15° C. in einer Flüssigkeit vom

spezifischen Gewicht 1,0401 die Zahl 10
» » 1,1297 » » 30

usw., weil Lösungen von 10 und 30 % Saccharose diese spezifischen Gewichte haben.

Nun ist freilich zu sagen, daß diese Säfte nicht nur Saccharose, sondern auch Nebenstoffe enthalten. Deshalb war diese Bestimmung nicht genügend, als es sich um Ermittlung der in den Rüben vorhandenen Saccharose handelte. Jetzt aber ist fortlaufend festzustellen, in welchem Maße der Gehalt einer Lösung zunimmt; dazu genügen die Saccharometer, wenn man ein für allemal festhält, daß diese Lösung nicht rein ist, obwohl schon eine Verbesserung erzielt ist, so daß vorwiegend Saccharose in Lösung zu messen ist.

Man geht also von einem Apparat auf den anderen über, wenn die Säfte, kalt gemessen, 50—60° am Saccharometer zeigen, wenn der sogenannte »Dünnsaft« ein »Dicksaft« wird.

Die Verdampfapparate haben die Besonderheit, daß sie die große Menge der Wasserdämpfe nicht, wie offene Schalen, in den Fabrikraum entlassen. Dies ist vollkommen unzulässig, wenn man sich wieder vergegenwärtigt, daß z. B. 300000 kg Wasser täglich in Dampf verwandelt werden.

Solche Mengen von Dampf, der im Raume Nebel bildet und sich an den Wänden, den Apparaten usw. niederschlägt, würden alles stören und verderben.

Man muß sie also durch zweckmäßige Einrichtungen verdichten und flüssig ableiten. Dies geschieht ohne Belästigung:

1. durch Einspritzen von kaltem Wasser in den Raum, welcher die Dämpfe aufnimmt, so daß diese gleich verdichtet werden;
2. durch Anwendung der Luftpumpe in Verbindung mit solcher Kondensation.

Demgemäß sind beide Arten von Apparaten geschlossen; sie vermeiden also auch die Aufnahme aller Unreinigkeiten, die bei fortlaufendem Betriebe in offenen Schalen sich bemerkbar machen würden.

Zuerst ist demnach der Verdampfapparat zu betrachten, welcher den Saft von beinahe der Hälfte des Wassers befreit, also auf 50 bis 60° Saccharometer bringt.

Dieser Apparat ist in sehr verschiedenen Ausführungen vorhanden, welche folgendes gemeinsam haben.

Mehrere Heizkörper sind so miteinander verbunden, daß nur der eine unmittelbar geheizt wird, und zwar durch Dampf. Weder dieser noch einer der anderen wird bis zur Siedetemperatur des Wassers gebracht, sondern bis auf 90° ungefähr.

Jeder dieser Heizkörper — deren z. B. drei miteinander verbunden sind — hat in seinem unteren Teil eine große Anzahl von aufrecht stehenden, in sich zusammenhängenden und abgeschlossenen Metallrohren, die vom Dampf durchströmt und dadurch geheizt werden können,

aber nur mäßig. Rings um diese Rohre, sowie oberhalb und unterhalb derselben steht der Zuckersaft; doch bleibt oben ein freier Raum.

Heizt man ein solches Rohrsystem, so entwickelt sich Wasserdampf aus der Zuckerlösung. Dieser Wasserdampf wird in den Heizkörper des zweiten Apparats geleitet und erwärmt dort die Zuckerlösung. Diese Lösung gibt ihrerseits Dämpfe ab, die zur Erwärmung des Rohrsystems im dritten Apparat benutzt werden und auch dort wieder Dämpfe entwickeln.

Also: man heizt nur einen Apparat und erwärmt den Saft in allen drei Apparaten in sehr schonender Weise.

Der Heizeffekt würde unbedeutend sein, wenn nicht etwas hinzukäme: man entzieht die Dämpfe dem letzten Apparat sehr schnell, indem man sie in besonderem »Kondensator« durch Einspritzen von kaltem Wasser verdichtet und den Druck vermindert. Dadurch wird der ganze Vorgang beschleunigt und zwar durch alle drei Apparate hindurch. Das System der drei Verdampfapparate und der Kondensator sind auf den nebenstehenden Figuren 148 und 149 wiedergegeben.

Von Zeit zu Zeit wird neu beschickt; doch wird vermieden, vor einer Neubeschickung den eingedampften Saft aus den Apparaten völlig zu entfernen, weil sonst eine schädliche Unterbrechung des Vorganges eintreten würde.

Im ganzen gibt dies das Bild einer sehr schonenden Heizung und zugleich eines ununterbrochenen Betriebes.

Man schont die Eigentümlichkeit der Saccharose, welche bei starker Erhitzung in unreiner Lösung braun wird, indem man fortwährend bei sehr niedriger Temperatur Wasser zur Verdampfung bringt.

Zugleich nutzt man die Wärme vollständig aus, indem man zum langsamen Anwärmen immer wieder die aus heißer Lösung entweichenden Dämpfe benutzt.

Außerdem ist es in der Technik allgemein üblich, solche Apparate mit Stoffen zu umkleiden, welche die Wärme schlecht leiten, also mit Holz oder besonderen Wärmeschutzmitteln.

Apparate dieser Art werden, je nachdem sie aus zwei, drei oder mehr Siedern bestehen, auch Zweikörper-, Dreikörper- usw. Apparate genannt. Sie liefern den Dicksaft von 50—60° S., der in der Regel filtriert wird und dann auch »Klärsel« heißt.

Diese Flüssigkeit ist es, welche in die sogenannten Vakuumapparate zum weiteren Verkochen übertritt. Die Bezeichnung »Vakuum«, die allgemein üblich ist, trifft insofern nicht ganz zu, als man in diesen Apparaten niemals ein Vakuum, eine Leere, hat. Es wird aber die Luftpumpe angewendet, um Wasserdampf und Luft zu

entfernen, so daß man eine erhebliche Verminderung des Druckes über dem Klärsel und damit ein leichteres Verkochen desselben erzielt.

Auch diese Apparate haben verschiedene, dem Gebrauche angepaßte Formen; sie sind kugelförmig oder walzenförmig, bestehen aus

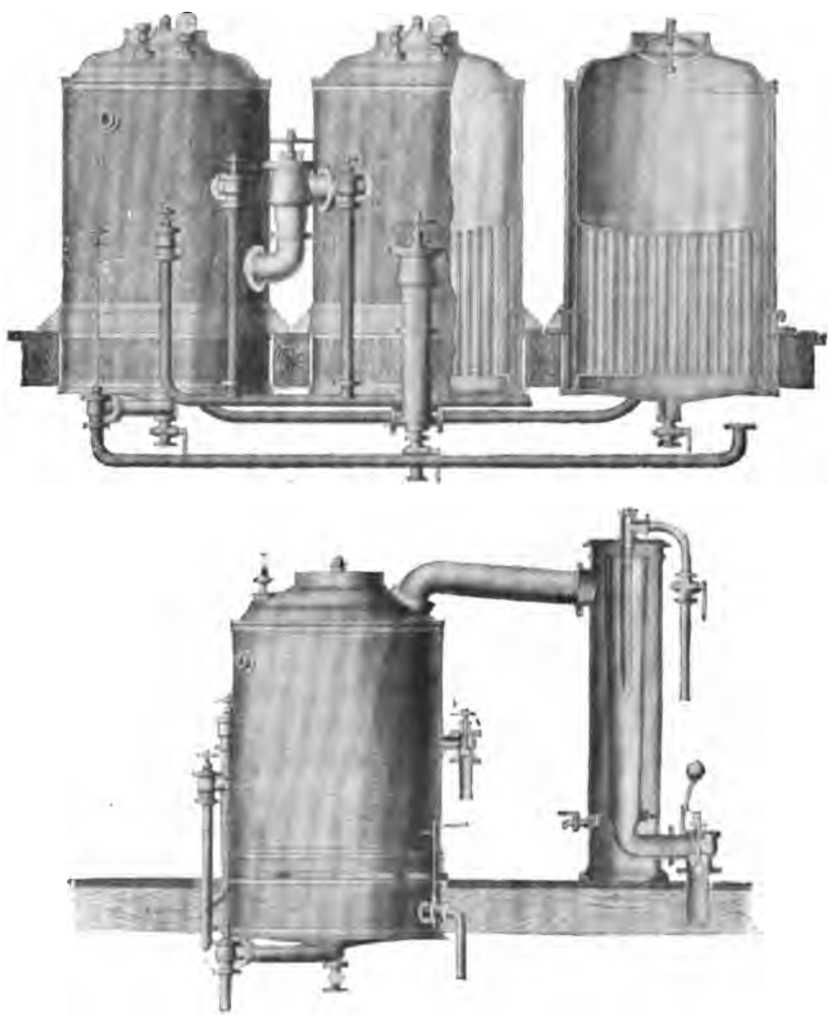


Fig. 148 und 149. Verdampfapparat.

Kugelsegmenten oder anderen Teilen, die luftdicht aneinandergefügt sind und in der Regel über dem eigentlichen Apparat eine sogenannte Haube haben. Durch die Haube sind sie dann mit folgenden wesentlichen Teilen verbunden.

1. mit Kondensator und Luftpumpe. Der Kondensator verdichtet Wasserdampf. Die Luftpumpe ist eine naßarbeitende, welche Luft, Dampf und Wasser fortnimmt. Infolgedessen kocht die starke Lösung bei niederer Temperatur.

   An dem Apparat sind noch angebracht:

2. sogenannte Augen, d. h. gegenüberstehende Glasscheiben, durch welche man ins Innere hineinsehen kann, wenn an der einen Seite Licht gemacht wird;
3. ein Rohr zum Einziehen von Dicksaft, welches nur zu öffnen ist, wenn im Inneren geringerer Druck, wie außen vorhanden ist;
4. ein Ablaßventil, unten, zur teilweisen oder völligen Entleerung;
5. Thermometer und »Vakuummeter«.
6. Probezieher. Man hat z. B. einen Stempel mit teilweiser Aushöhlung, welcher in ein drehbares Rohrstück eingreift, das wiederum teilweise offen ist. Das letztere sitzt in einem weiteren, schräg in den Apparat hineinführenden Rohr, und von der Stellung des drehbaren Rohrstückes hängt es ab, ob das weitere Rohr mit dem Inhalt des Apparates verbunden oder davon abgesperrt ist. Er ermöglicht, Proben aus dem Inneren der siedenden Masse zu entnehmen. Ebenso wirken zwei ineinander geschobene Röhren, deren innere drehbar ist, wenn sie an der Wand des Vakuumapparates angebracht sind, so daß sie in entsprechender Weise bei einer gewissen Stellung dem Inhalte des Apparates Zutritt zu der inneren Röhre gestatten, während bei der anderen Stellung Abschluß gegen den Apparat bewirkt ist und Abgabe der von der inneren Röhre aufgenommenen Probe nach außen erfolgt.

Ein walzenförmiges »Vakuum« gibt die Figur 150 wieder.

Die Angaben des Thermometers und des gewöhnlichen Manometers müssen sich entsprechen wie folgt.

Während Wasser in dem Apparat leicht bei 55° zum Sieden gebracht wird, erzielt man bei den Zuckerlösungen, je nach deren Stärke, ein Sieden bei 62—75° C.; dem entsprechen noch 54—108 mm Quecksilber am Barometer bei Normaltemperatur. Nun hat man für diesen Zweck besondere Vakuummeter, welche angeben, um wieviel der normale Druck der Atmosphäre fällt, also wie 760 mm, d. i. 76 cm, durch die Arbeit der Luftpumpe und des Kondensators vermindert werden. Zeigt das Vakuummeter 76, so ist der Atmosphärendruck überhaupt, zeigt es 38, so ist er halb aufgehoben. Dazwischen liegen die Zahlen,

die man im Betriebe findet, z. B. 52 beim Siedepunkt von 62° C., 65 bei 55° C.

Der Dicksaft wird durch Eindampfen unter diesen Umständen leicht soweit gebracht, daß er beim Erkalten zu einer zusammenhängenden Kristallisation erstarrt. Es gibt sogar Methoden der Kristallisation, welche in den Verdampfapparaten und in der Wärme zum Abschlusse kommen.

Im ganzen ist bei der Arbeit im sogenannten Vakuum nur noch eine der obenerwähnten Rücksichten bestimmend; man arbeitet bei geringem Druck und niederer Temperatur, um das Produkt möglichst wenig zu verändern.

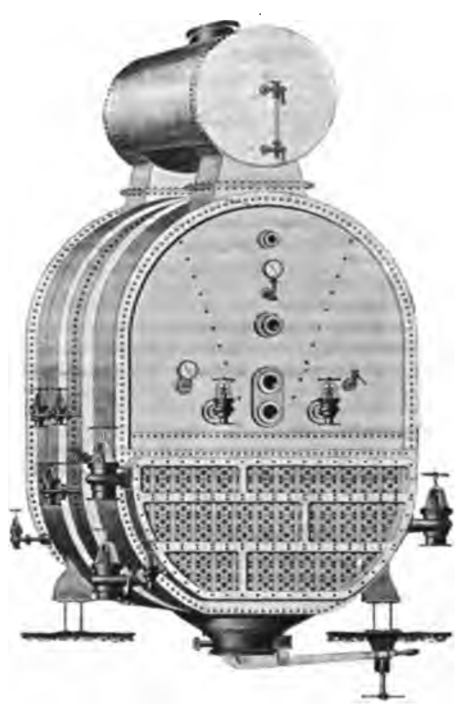


Fig. 150. Vakuum.

Die auch hierbei erforderliche Beurteilung der Konzentration kann natürlich nicht mehr mit Aräometern gemacht werden weil ein wallendes Sieden, auch schon Ausscheidung von Kristallen stattfindet und weil die Stärke der Lösung schnell wechselt.

Da handelt es sich um sofortige Veränderung im Gange der Pumpe, um Zulassen von Heizdampf, um Nachziehen von Dicksaft und dergleichen mehr. Es verläßt sich daher derjenige, der den Betrieb überwacht, der sogenannte Siedemeister, auf erfahrungsmäßig festgestellte Kennzeichen, nach denen er die mit dem Probezieher genommene Probe beurteilt. Er macht z. B. die »Fadenprobe«, d. h. er beurteilt den Faden, welchen die dicke, klebrige Flüssigkeit zwischen zwei Fingern ziehen läßt, er gießt die Probe auf eine Glasplatte und beurteilt nach der Bewegung die Konsistenz, sieht die Größe der bereits enstandenen Kristalle usw.

Es gibt auch Instrumente, sogenannte Brasmoskope und Ebullioskope, welche den jeweiligen Grad der Verdampfung zu ermitteln gestatten.

Das ganze Verfahren läuft nicht auf Eindampfen bis zur Trockne

hinaus, sondern auf Herstellung einer Kristallisation, die von der Mutterlauge getrennt werden kann.

Bei der großen Löslichkeit der Saccharose in Wasser darf natürlich diese Mutterlauge nur sehr unbedeutend sein. Doch muß man, solange alles warm ist, die Kristallisation mit der Mutterlauge aus dem Vakuum ablassen und nachher die Mutterlauge von der Kristallisation möglichst trennen können.

Man arbeitet also auf sogenannte »Füllmasse«, d. h. eine in der Hitze halbkristallinische, aber noch genügend fließende Masse, die ziemlich erstarrt, wenn man sie erkalten läßt. Dann bringt man diese Masse in geeignete Apparate und verarbeitet sie.

Die Zusammensetzung der Füllmasse schwankt stark; man kann folgende Grenzen annehmen:

Saccharose . .	85—92 %
Wasser . . .	10— 6 %
Nichtzucker . .	5— 2 %.

Nachdem die beiden ersten Größen bestimmt und die dritte durch Abzug ermittelt worden ist, verschafft man sich gewöhnlich noch einen Aufschluß über die Beschaffenheit des Nichtzuckers, indem man eine Aschenbestimmung macht. Man findet bei normaler Zusammensetzung 1—2,5 Asche in 2—5 Teilen Nichtzucker.

Für die weitere Verarbeitung der Füllmasse und aller Rohzucker ist dann das Verhältnis von Saccharose und Wasser besonders wichtig.

Findet man z. B. 85 % Saccharose und 10 % Wasser, so bedeutet dies natürlich nicht, daß die erhaltene Kristallisation auch nur annähernd 85 von 100 ausmacht. Denn 1 Teil Wasser löst 3 Teile Saccharose. In den 10 Teilen Wasser könnten also 30 % gelöst sein. Nur infolge des Vorhandenseins von Nichtzucker ist etwas weniger gelöst. Aber es handelt sich um so viel, daß man unterscheiden muß zwischen fester, auskristallisierter und gelöster Saccharose.

Eine Füllmasse, die 85 polarisiert, enthält ungefähr 63 % Kristalle. Man muß sonach mit Rücksicht auf die weitere Arbeit anders abteilen und sagen: die Füllmasse hat ungefähr:

63 % feste kristallisierte Saccharose

37 % { 22 % gelöste Saccharose
5 % Nichtzucker
10 % Wasser.

Die drei letzten machen zusammen die Mutterlauge, den sogenannten Sirup aus. Von einer solchen Füllmasse hat man also bei vollständiger Trennung 63 % Kristallzucker und 37 % Sirup zu erwarten. Da aber

der Sirup an den Kristallen klebt und haftet, so erhält man wirklich nur ungefähr in diesem Verhältnis Rohzucker und Sirup.

Aus demselben Grunde fließt der Sirup nur langsam ab. Man muß, um die Trennung so gut wie möglich zu machen, abschleudern und dabei bedeutende Kraft anwenden. Es folgt eine Schleuderarbeit, zu der als der üblichen Trennung durch Filtration noch einiges zu bemerken ist.

Die Trommel erhält gewöhnlich eine Ladung von 50 kg Füllmasse und wird dazu gebracht, 1000—1500 Umdrehungen in der Minute zu machen. Unter diesen Umständen tritt ein gefährliches Stoßen durch Unregelmäßigkeit des Ganges ein, wenn sich die Masse nicht ganz gleichmäßig an die Trommelwand anlegt.

Deshalb wird vor dem Einfüllen in die Trommel völlig durchgeknetet, um alle durch die Kristallisation entstandenen Ungleichheiten aufzuheben. Dazu dienen sogenannte Maischmaschinen, welche mit fingerartigen Greifern die Masse längere Zeit durcharbeiten.

In diesen Maschinen wird je nach der Beschaffenheit der Füllmasse auch Sirup zugegeben, um das Ganze schleuderbar zu machen, natürlich aber nur gesättigter Sirup, der keine Kristalle lösen kann.

Außerdem kommt es besonders auf die Konstruktion der Schleuder an. Diese hat immer einen kegelförmigen Einsatz, welcher jede Ansammlung von Füllmasse in dem Mittelraum der Trommel unmöglich macht.

Ferner ist ein Regulator angebracht, welcher der Achse eine gewisse Verschiebung gestattet, wenn trotzdem der Schwerpunkt nicht genau in die geometrische Achse des Apparates zu liegen kommt.

Dieser Regulator kann z. B. aus je drei Metallringen mit Gummipuffern bestehen. Dann ist die Achse so angebracht, daß sie ihre Lage etwas verändern kann, wie die Figur 151 erkennen läßt.

Mehrere solcher Schleuderapparate stehen zusammen in einem Raume, wo außerdem die »Maischmaschine« angebracht ist.

Aus der letzteren füllt man in Gefäße von bestimmtem Inhalt und diese bedienen dann die Schleuderapparate z. B. mit je 50 kg Füllmasse.

Durch das richtige Abschleudern erhält man, wie in diesem Falle, so in allen folgenden: festes Produkt und Sirup, ohne jedoch vollständige Trennung zu erzielen.

Das aus der ersten Füllmasse erhaltene feste Produkt heißt »erstes Produkt« und ist der beste Rohzucker, d. h. derjenige, der am wenigsten Nebenstoffe enthält. Frei von Nebenstoffen ist er natürlich nicht, und da diese Stoffe unangenehm schmecken und riechen, so ist der beste Rohzucker aus Rüben als solcher nicht genießbar.

Darin liegt ein wesentlicher Nachteil, wenn man an das aus dem Zuckerrohr gewonnene erste Produkt denkt, und deshalb wird die Raffination der Rohzucker bei uns sofort notwendig, wie im ganzen sehr umfangreich und wichtig.

Der zum Teil abgelaufene, zum Teil abgeschleuderte Sirup, d. h. Lösung, wird wieder gereinigt. Dazu muß man erst wieder verdünnen und ferner die beschriebenen Arbeiten wiederholen. Dann wird er im Vakuum eingekocht und als Füllmasse einige Zeit stehen gelassen; er liefert einen Rohzucker geringerer Güte, den man als »zweites Produkt« bezeichnet.

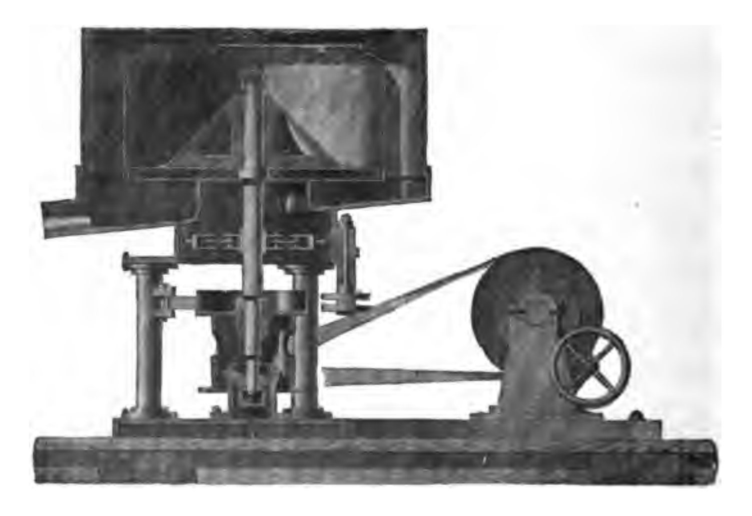


Fig. 151. Schleudermaschine.

Aus dem davon abgeschleuderten Sirup kann man ein »drittes« und weiter vielleicht ein »viertes Produkt« machen, bis der ablaufende Sirup ein so ungünstiges Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker zeigt, daß in dieser Weise nicht weiter zu arbeiten ist. Dann heißt das Produkt »Melasse« und erfährt besondere Verarbeitung.

Alle erhaltenen Rohzucker sind deshalb gering, weil den Kristallen ein unreiner Sirup anhaftet. Man kann sie daher verbessern durch »Decken«, d. h. durch Verdrängen dieses Sirups mit Hilfe von Flüssigkeit, welche keinen Zucker löst. Solche Flüssigkeit ist konzentrierte reine Zuckerlösung, welche mit dem Rohzucker gemaischt und dann abgeschleudert wird, so daß der anhaftende Sirup mit fortgerissen wird. Da jedoch nur selten dadurch genießbare Produkte hergestellt werden, so bleibt die besondere Arbeit der »Raffination« bestehen.

Mit dem Vorstehenden ist die Herstellung von Rohzucker aus Rüben bis zu demselben Punkte geführt, wie diejenige aus Zuckerrohr usw.

Man bekommt aus Rüben eine große Anzahl verschiedener Rohzucker mit einem Saccharosegehalt von 88—99 %, die verschieden aussehen und selten ganz weiß sind. Alle diese sind Rohprodukte für die Raffination; aber auch Kolonialzucker, d. h. rohe Produkte aus Zuckerrohr usw., unterliegen der Raffination.

Denn obwohl es möglich ist, diese als solche zu genießen, wird doch in allen zivilisierten Ländern weiße Farbe und bessere Form des Produktes gefordert.

Bei dieser Raffination ist es sogar in mancher Beziehung von Vorteil, beiderlei Arten von Rohzucker zusammen zu verarbeiten, weil sich die Nichtzuckerstoffe derselben zum Teil neutralisieren. Dies geschieht vielfach in England.

England sowohl wie Holland beziehen viel Rohzucker, der dem Zuckerrohr entstammt, aus ihren Kolonien. Bei uns spielt derselbe keine Rolle. Das Verfahren der Raffination ist nicht wesentlich durch Hinzunahme von Zucker aus Rohr beeinflußt.

Dieses Verfahren hat aber im ganzen sehr vielseitige und ins Einzelne gehende Ausbildung erfahren; man hat daher noch ein besonderes Wort »Affination« gebildet und versteht darunter diejenigen Verbesserungen des Rohzuckers, bei welchen dieser nicht wieder gelöst, sondern durch Abwaschen mittelst heißen Dampfes oder mittelst Klärsels von dem Sirup befreit wird. Danach bleiben unter der Bezeichnung

»Raffination« diejenigen Arbeiten zusammengefaßt, bei denen der Rohzucker wieder gelöst und in Lösung gereinigt wird. Die Lösung bewirkt man durch wenig heißes Wasser unter Zusatz von etwas Kalk in Pfannen mit Doppelboden, die durch Dampf geheizt werden. Dann erfolgt die Reinigung durch Knochenkohle oder andere Mittel.

Bei dieser Arbeit ist zu berücksichtigen, was schon hervorgehoben wurde, nämlich, daß die Kohle erhebliche Mengen von Flüssigkeit zurückhält. Filtriert man also starke Zuckerlösungen über dieses wirksame Reinigungsmittel, so muß man, um nicht zuviel Zucker darin zurückzulassen, nachher

1. »Absüßen«, d. h. Auswaschen und die Waschflüssigkeit wieder zufügen. Dabei gibt es natürlich eine Grenze, bei welcher die Waschflüssigkeit wieder zu unrein wird. Erfahrungsgemäß kann man bis zu 0,5 Saccharometer auswaschen.

Ferner wird die Knochenkohle nach einiger Zeit unwirksam, weil sich die feinen Poren verstopfen; man muß also

2. »Wiederbeleben«; dies ist eine umständiche, mit Verlust verbundene Arbeit. Deshalb ist, wie erwähnt, die Knochenkohle aus der Rohzuckerfabrik verdrängt, und man sucht sie auch in der Raffinerie zu ersetzen. Zum Beispiel hat F. v. Soxhlet eine Reinigungsmasse, bestehend aus gleichen Teilen von Kieselgur und Holzmehl, empfohlen, von welcher 1 Teil etwa 100 Teile Zucker reinigt, um nachher in Filterpressen abgepreßt und verbrannt zu werden.

Auch gereinigter Flußkies hat eine Filtrierwirkung, und die schweflige Säure wirkt klärend auf die Lösungen des (nun schon sehr reinen) Zuckers, so daß die Knochenkohle auch aus dem Raffineriebetriebe so gut wie völlig verdrängt ist, nachdem sie für die erste Entwicklung die erwähnte wichtige Rolle gespielt hat.

Das Wesen der Affination oder Raffination besteht darin, daß man die Rohzucker zerlegt in

1. gute, genießbare Raffinade und
2. Melasse, welche in besonderer Weise zu verarbeiten oder als solche zu benutzen ist. Dieser Betrieb geht das ganze Jahr hindurch fort, während die Rohzuckerarbeit ihre »Kampagne« hat, d. h. nur mit frischen Schnitzeln zu betreiben ist.

Das besondere Verfahren der Raffination, welche von der Mehrzahl der Fabriken angenommen ist, beruht darauf, daß man die Rohzucker auflöst und in der Lösung so gut wie möglich reinigt. Die Reinigung gelingt nicht vollständig; Trennung von Melasse bleibt also immer notwendig.

Zu diesem Zwecke wird wieder eingekocht bis auf »Korn«, d. h. bis sich kleine Kristalle in der heißen Masse zu bilden beginnen.

Diese kleinen Kristalle kann man nach zwei verschiedenen Grundsätzen zur Herstellung weißen, genießbaren, mehr oder minder reinen Zuckers benutzen. Die Verschiedenheit, welche überhaupt für Kristallisation ihre Bedeutung hat, besteht darin, daß man der Masse Ruhe läßt oder sie planmäßig bewegt.

1. Wenn die Masse, welche kleine Kristalle enthält und heiß ist, in Ruhe erkaltet, so entstehen natürlich neue Kristalle, welche mit den ersteren zusammenwachsen, so daß man schließlich Kristallgruppen, Drusen u. dgl. findet.

Bei der großen Löslichkeit der Saccharose führt dies zu vollkommen fest zusammenhaltenden Kristallisationen, die der Natur des Vorgangs

entsprechend, etwas Mutterlauge einschließen. Sie haben daher ein gelbliches oder grünliches Aussehen und sind für Genußzwecke noch nicht geeignet.

Die Festigkeit der Kristallisation ist aber eine derartige, daß man die Mutterlauge mit mechanischen Mitteln (Absaugen, Abschleudern usw.) daraus entfernen und weiße Produkte erzielen kann.

Das Verfahren ist demnach brauchbar, aber nicht das einzig mögliche.

2. Hält man dagegen die Masse, in der kleine Kristalle gebildet sind, warm und läßt man weiter Wasser abdunsten, so wachsen die einzelnen Kristalle, ohne daß sich notwendig neue bilden, und zwar kann dies ziemlich weit getrieben werden [1]).

Dazu gehört freilich, daß man dafür sorgt, die Lösung gesättigt zu erhalten und die Masse fortdauernd bewegt, so daß die Kristalle nicht zusammenbacken, sondern jeder einzelne wachsen kann.

Während also die heiße Masse, sich selbst überlassen, in 12—24 Stunden erkaltet, gibt es Vorschriften, dieselbe unter Umrühren heiß zu halten, so daß erst in 72 Stunden die Temperatur des Raumes erreicht wird. Im letzteren Falle findet »Kristallisation in Bewegung« statt, unter fortwährender Verdunstung von Wasser.

Auch diese Kristallisationsmethode hat sich, wie diejenige des Einstreuens fertiger Kristalle, auf dem Boden der Zuckerindustrie entwickelt.

Mit solchen Unterschieden hängen nun die verschiedenen Verfahren der Herstellung von Raffinade und Konsumzucker in erster Linie zusammen. Dabei sind natürlich die Formen, Schleuderapparate usw. verschieden.

I. Arbeit auf Hutzucker.

Die mit Rohzucker hergestellte Lösung wird im Vakuum eingedampft, bis sich kleine Kristalle schon dort in der Wärme bilden und noch heiß in Formen von Eisenblech, d. h. aus gutem Wärmeleiter, welche die konische Form von Hüten haben, eingefüllt. Man läßt dann in Ruhe erkalten. Dies findet in 12—24 Stunden statt und endet mit der Bildung einer fest zusammenhängenden, aber von Sirup durchtränkten und gefärbten Kristallmasse.

Dann wird Sirup abgesaugt, indem man die Formen mittels Gummidichtung auf ein mit der Luftpumpe verbundenes Rohr befestigt, wie die Figur 152 ergibt. Dabei bleibt aber ein Rest von Sirup haften.

---

[1]) Vgl. D. R. P. 33190.

Es fragt sich also, wie man den letzteren entfernt. Wieder zu lösen und wieder zu reinigen empfiehlt sich nicht. Denn ein vollständig weißes Produkt, wie es verlangt wird, ist auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Es bleibt also nur möglich, die Reste anhaftenden Sirups durch Abwaschen zu verdrängen und dies ist mit Rücksicht auf die große Festigkeit der entstandenen Kristallisation möglich, ohne daß man zerschlägt oder überhaupt zerkleinert.

Wenn man nun weiter die Waschflüssigkeit für diesen Zweck sucht, so kommt in Betracht, daß sie keine Saccharose lösen und da



Fig. 152. Nutschbatterie.

es sich um Herstellung eines Genußmittels handelt, weder Schädliches enthalten, noch Geschmack oder Geruch hinterlassen darf. Deshalb bleibt nicht viel anderes übrig, als gesättigte Lösung von Saccharose selbst.

Die Verdrängung des Sirups wird im allgemeinen als »Decken« bezeichnet. Die zu dem Deckprozeß dienende reine Zuckerlösung, die entweder anderswoher entnommen, oder durch Auflösen des oberen Teils der Kristallmasse in den Formen selbst hergestellt wird, verdrängt, indem sie durchfließt, den unreineren Sirup so vollständig, daß die Hauptmasse nachher weiß ist.

Diese weißen »Brode« werden noch feucht aus den Formen genommen und von der obersten, in der Regel noch etwas gefärbten Spitze befreit. Man dreht eine neue Spitze an und trocknet in be-

sonderen Räumen bei 25°, zuletzt bei 50°. Dadurch wird das Wasser der Deckflüssigkeit entfernt und das Kristallgefüge fester gemacht.

So erhält man das »erste Produkt der Raffination«, insofern gute Rohzucker verwendet wurden, vollkommen weiß, auf allen Bruchflächen gleich, d. i. voll, hart und klingend.

Die ablaufende Deckflüssigkeit wird dann wieder demselben Reinigungsprozesse, wie Rohzuckerlösung, unterworfen, wieder im Vakuum eingedampft usw. Schließlich aber wird eine Spur unlöslicher und unschädlicher blauer Farbstoffe (Ultramarin) vor der Kristallisation zugesetzt, um den nicht mehr ganz zu beseitigenden gelben Farbenton durch Komplementärfarbe aufzuheben. In dieser Weise gewinnt man das »zweite Produkt« der Raffination als eine etwas geringere, ziemlich gleich aussehende Ware.

Der Sirup davon liefert in der Regel noch kristallinische weiße Ware als »drittes Produkt« der Raffination, während die davon ablaufenden Sirupe gefärbte »Nachprodukte« liefern und schließlich nicht mehr erstarren, sondern Melasse bleiben.

Daß diese Reihenfolge eine notwendige Folge der sich anhäufenden Nebenstoffe ist, erkennt man bald, wenn z. B. versucht wird, drittes Produkt in Hutform zu machen. Es bekommt nicht mehr den nötigen Halt durch Zusammenschluß der einzelnen Kristalle; es wird brüchig.

Ein Bild von den Mengenverhältnissen dieser notwendigen Reihenfolge von Produkten zeigt aber das Überwiegen der fertigen und genießbaren.

Andererseits erkennt man, daß die Arbeit nie ein Ende nimmt; denn die Nachprodukte sind wieder zu verarbeiten, wie Rohzucker.

Dabei entstehen nun fertige genießbare Produkte in zwei verschiedenen Formen, und man kann fragen, ob deren Unterschied nur ein äußerlicher ist, ob feste oder lockere Kristallisation gleich sind. Es ergibt sich bald, daß die Form der harten klingenden Brode eine nicht zu unterschätzende Garantie für die Reinheit bietet. Diese Form ist eben nur herzustellen, wenn sich ein Netzwerk von Kristallen zusammenfügt, welches ein genügend festes Ganzes bildet, um allen Sirup aus den Poren verdrängen zu lassen, ohne sich zu verschieben oder brüchig zu werden.

Ein richtiges Brot ist auf allen Bruchflächen gleich kristallinisch und hart. Dies bleibt aus, wenn die Füllmasse mehr Nebenstoffe enthält.

Deshalb ist aber die Möglichkeit, brauchbare, weiße Raffinade zu machen, nicht ausgeschlossen. Sie wird gemacht und daraus folgt, was in der Technik ganz allgemein ist, die Herstellung verschiedener Qualitäten.

Neben den Raffinaden erster Qualität macht man solche zweiter und dritter Qualität, indem man übergeht auf eine andere Form, mit der

II. Arbeit auf mehlförmige, weiße Ware, sogenannten Farin. Dabei wird die entstehende lockere Kristallmasse durch Decken gereinigt, und zwar wird dieses Decken meistens in den Schleuderapparaten vorgenommen. Hierzu kann wiederum Deckklärsel aus anderem Zucker benutzt werden, oder durch Wasser oder durch Dampf in der Schleuder selbst so viel Lösung hergestellt werden, daß diese den Sirup abdrückt und weißes Produkt zurückbleibt.

Dieses Produkt kann sehr gut sein, kann aber auch, weiß gemacht durch blaue Farbstoffe, von mäßiger Beschaffenheit hergestellt werden. Man muß immer erst untersuchen, weil diese kleinkristallinische Form nicht solche Garantie für die Reinheit bietet, wie es bei der ersteren der Fall ist.

Wir sehen also wieder, daß die Form, in welcher das Produkt in den Verkehr tritt, erheblichen Wert hat. Deshalb hat man noch andere Formen gesucht und gefunden, welche Garantie für die Reinheit der Saccharose bieten. Dies führt auf die

III. Verfahren, harten, weißen Zucker in Schleuderapparaten herzustellen.

Bei diesem Verfahren bildet man wieder »grüne Brode«, d. h. zusammenhängende Kristallisationen von Zucker, welche durch Sirup gefärbt sind; den Sirup entfernt man aber nicht durch Absaugen mit der Luftpumpe, sondern durch Abschleudern in der Schleudertrommel. Ebenso wird der Prozeß des Deckens in der Trommel besorgt.

Dazu gehören besondere Einrichtungen, nämlich

1. Formen, die in die Trommel passen. Diese sind so gestaltet, daß sie sich für eine kreisrunde Zusammenstellung eignen.

Im übrigen kann die Größe dieser Formen und die Einrichtung der Schleudertrommel verschieden sein. Sie werden den Betriebsverhältnissen einer jeden Raffinerie und den Bedürfnissen, auf die man besondere Rücksicht nimmt, angepaßt.

Figur 153 gibt ein Beispiel; dadurch wird die grundlegende Einrichtung, aus der sich das Weitere entwickelt hat, vorgeführt.

Zehn solcher Formen füllen den inneren Raum einer Trommel aus. Natürlich muß diese Trommel entsprechend stärker sein, um mit dem Gewicht der Formen gefahrlos laufen zu können.

Zu der Form gehören Einsätze, die den Hohlraum teilen. Man kann also entweder den Hohlraum ganz mit Füllmasse beschicken, oder vorher Einsätze anbringen und dann die einzelnen dadurch geschaffenen Abteilungen des Hohlraumes füllen.

Beim Füllen wird ein passender Deckel untergelegt und festgeklemmt. Dieser wird wieder abgenommen, wenn die Füllmasse, die heiß einfließt, erstarrt ist. Dann kommt die Form in die Schleudertrommel.

Durch die Axifugalkraft wird nun die Hauptmenge des Sirups aus der zusammenhängenden Masse hinausgeschleudert, ebenso wie er durch die Luftpumpe abgesaugt wurde.

Immerhin bleibt so viel veränderlicher Sirup an den Kristallen haften, daß die sogenannten »grünen Platten« nach einiger Zeit ganz dunkel werden, wenn man sie nicht weiter reinigt.

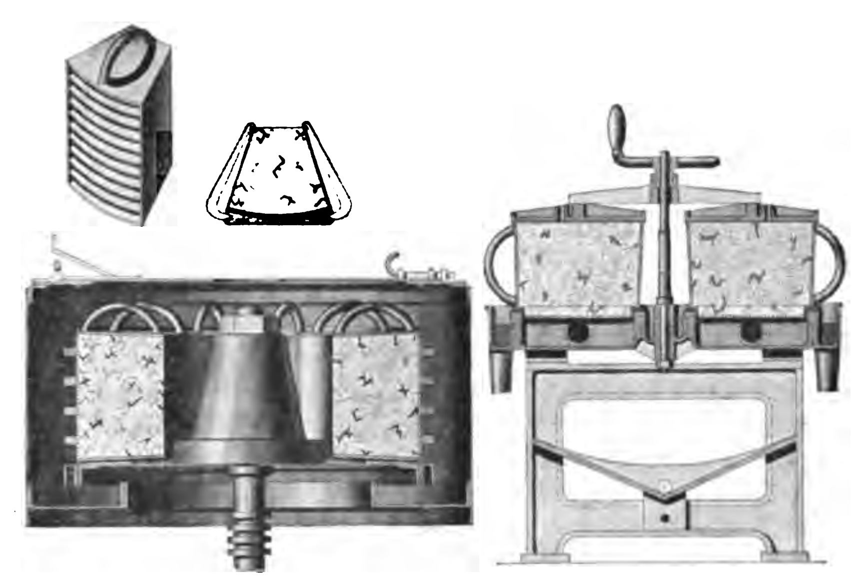


Fig. 153. Schleuderapparat und Decktisch.

Zur Reinigung ist also ein Deckprozeß erforderlich; dieser vollzieht sich mit Hilfe der Schleudertrommeln wie folgt (vgl. die Figur rechts).

Man bringt die Formen zunächst auf einen Decktisch mit passender Zuleitung von Deckkläre und zwar tritt die letztere von unten ein. Sie verdrängt den grünen Sirup in 20—25 Minuten, so daß er überfließt und durch Rinnen abgeführt wird. Nachher wird die in den Platten gebliebene Deckkläre wieder abgeschleudert, was 30—40 Minuten dauert.

Schließlich wird getrocknet und harte klingende Ware dadurch erhalten.

Die Form dieser Platten ist für den Gebrauch besonders geeignet. Man macht die Platten so stark, daß man daraus mit Leichtigkeit Würfel

und parallelepipedische Stücke schneiden kann, wie sie für den Gebrauch passen. Damit hängt die Konstruktion besonderer Schneideapparate und sogenannter Knipsmaschinen zusammen.

Es gibt aber auch Schleudertrommeln, welche für derartige zusammenhängende Kristallisationen in Hutform hergerichtet sind. Wie die mannigfaltige Benutzung der Trommel schon bei dem Stärkemehl verschiedene Einrichtungen nötig machte, so tritt hier erst recht die Brauchbarkeit des unter dem Namen »Zentrifuge« bekannt gewordenen Apparates und damit zugleich die verschiedenartige Anpassung an den Gebrauch hervor.

Wenn nun Apparate, in denen eiserne Formen mit Zucker gefüllt, in großer Zahl angebracht sind, in schnelle Umdrehung versetzt werden, wie es zum Abschleudern dicken Sirups erforderlich ist, wird natürlich die Gefahr, daß ein schweres Stück abgeschleudert wird, ziemlich groß. Deshalb gibt es unter dem Namen »Panzerzentrifugen« noch solche, die mit einem Schutzmantel umgeben sind.

Schließlich geht also die Raffinade, d. h. die für den Gebrauch bestimmte, weiße Saccharose in ziemlich verschiedener Beschaffenheit in den Verkehr über.

Drei von den erwähnten Formen sind als wesentlich festzuhalten: Hutzucker, weiße, mehlförmige Ware und Platten. Was die darin erkennbaren Kristalle betrifft, so kann man jede zusammenhängende feste Kristallisation grobkörnig oder feinkörnig machen, je nachdem beim Kochen im Vakuum gröberes oder feineres Korn gebildet wurde.

Dieser Unterschied hat lange Zeit das Vorurteil erhalten, Kolonialzucker aus Zuckerrohr sei süßer als Rübenzucker, weil der erstere gewöhnlich grobkörnig war und der andere feinkörnig.

In der Tat ist ein gleich großes Stück reiner Saccharose in der ersten Form schwerer, als in der zweiten; ebenso ist ein Kubikzentimeter grobkörnigen Zuckers süßer, weil er schwerer ist, mit anderen Worten, weil er mehr feste Substanz und weniger Luft zwischen den einzelnen Kristallen enthält, als die feinkörnige, einem viel Luft enthaltenden Schwamm vergleichbare Masse.

Wenn man endlich die drei beschriebenen Verfahren hinsichtlich der Ausbeute an weißer Ware vergleicht, so ergibt sich ein der Natur der Sache entsprechendes und bemerkenswertes Resultat; das Verfahren, welches die vollendetste Form liefert, gibt die geringste Ausbeute, weil verhältnismäßig viel in die Nachprodukte gedrängt wird.

Als die vollendetste Form unter den bisher erwähnten, d. h. als diejenige, welche die größte Garantie für die Reinheit bietet, ist die Hutform zu betrachten, weil es am schwierigsten ist, so große Stücke

von gleichmäßiger Beschaffenheit, durch und durch kristallinisch, zu machen, die bei Versendung und im Verkehr ganz bleiben. Das gelingt eben nur mit sehr reiner Lösung und wenn man viel Mutterlauge, die von neuem wieder zu reinigen ist, übrig läßt.

Durchschnittlich erhält man nach diesem Verfahren aus 100 kg nur 83,6 kg »fertige Produkte« (die drei ersten) und 16,4 kg Nachprodukte.

Bei Arbeit auf Platten ist es leicht, 85 kg fertige Produkte zu erhalten, weil eben die Platte ein kleineres Stück ist und deshalb noch als kristallinische Masse zusammenhält, wenn nicht ganz so gut gearbeitet wurde.

Dementsprechend kann man mehlförmige weiße Ware in Menge von 87 aus 100 durch Decken in Zentrifugen gewinnen. Diese kaum kristallinische Ware bietet aber natürlich keine Garantie für Reinheit; sie kann 100 polarisieren, aber auch bedeutend weniger.

Die Form hat also ihre Bedeutung, und eine noch zu besprechende Form ist diejenige großer, ausgebildeter Kristalle.

Deshalb hat man von jeher sogenannten Kandis hergestellt, aber immer gefunden, daß die Herstellung großer Kristalle einer so löslichen Substanz, wie Saccharose ist, mit großen Verlusten verbunden ist, wenn man in Ruhe langsam wachsen läßt.

Dies stellt sich anders bei der Kristallisation in Bewegung; deshalb sind die Unterschiede der Verfahren von allgemeiner Bedeutung.

Das älteste Verfahren, Saccharose in großen Kristallen zu ziehen, ist dasjenige der Herstellung von Kandis in Töpfen. Dazu wird der Prozeß der Kristallisation künstlich in die Länge gezogen. Absichtlich erhält man die Temperatur der heißen Lösung tagelang und dann läßt man noch langsamer erkalten, immer in Ruhe.

Hierzu dienen kleine Gefäße, die »Kandispotten«, und geheizte Räume, die »Kandisstuben«. Die Kandispotten sind kupferne Töpfe mit flachem Boden und schrägen Wänden. In den letzteren sind feine Löcher, durch welche vor jedesmaliger Füllung Fäden gezogen werden, also das lange bekannte Hilfsmittel benutzt wird, welches den Kristallgruppen Gelegenheit zur Bildung gibt, aber nicht zu einzelnen Kristallen führt.

Nachdem die Löcher von außen verklebt sind, füllt man mit heißer Lösung und bringt die Töpfe in Kandisstuben, welche eine Temperatur von 60° haben, also Wasser zur Verdunstung bringen. Diese Temperatur wird 72—76 Stunden erhalten. Dann stellt man die Heizung ab und verschließt die Stube vollständig. So vergehen zwölf Tage, bis die Temperatur auf 35—38° sinkt.

Man gießt dann den Sirup ab, wäscht mit Wasser von gleicher Temperatur nach und erhält die Kristalle blank, indem man sehr vorsichtig trocknet.

Dabei stellt sich gewöhnlich heraus, daß mit Herstellung dieser besonderen Form ein größerer Verlust an Zucker, wenigstens an kristallisierbarem Zucker, verbunden ist. Dies ist um so mehr der Fall, als man diese besondere Form mit Vorliebe nicht weiß, sondern braun oder gelb herstellt. Es soll damit der Schein erweckt werden, daß Zucker aus Rohr in großen Kristallen vorliege. Ein solcher braungefärbter Zucker aus Rohr hat ja aromatischen Beigeschmack; natürlich verliert aber eine unreine Zuckerlösung, die man solange erhitzt, an Saccharose, weil Invertzucker gebildet wird, welcher nicht kristallisiert.

Diese Art des Betriebes ist also mit großen Verlusten verbunden; die von den Kristallen ablaufende Mutterlauge ist nicht, wie ein anderer Sirup, zur Kristallisation zu bringen.

Das Ganze ist immer nur eine Nebenarbeit gewesen; Herstellung eines Produktes für Liebhaber. Immerhin knüpfen sich an die großen Kristalle einige Beobachtungen.

Zunächst kann man daran wirklich unterscheiden, ob sie aus Zuckerrohr oder Rüben herstammen. Die beiden Rohstoffe haben, wie wir sahen, verschiedene Nebenbestandteile neben Saccharose. Die letztere kristalliert also aus verschieden beschaffener Mutterlauge, und es ist hier Gelegenheit gegeben, den Einfluß der Mutterlauge auf die Ausbildung der einzelnen Kristallflächen zu beobachten. Kandiskristalle aus Rübensäften — ob sie nun braun oder weiß sind — sind immer platter, als solche aus Rohrsaft, weil eine andere Ausbildung der Flächen in der langen Zeit der Kristallisation auffallend wird.

Ferner, wenn man nun wieder fragt: was ist schwerer, ein Kandiskristall oder ein genau ebenso großes Stück kleinkristallinischer Raffinade? — so kann man keinen Augenblick zweifelhaft sein; denn der erstere ist massiv, das andere von lufterfüllten Räumen durchzogen, wie ein Schwamm.

Daraus folgt, daß ein Kubikzentimeter Kandis eine Tasse Tee süßer macht, als ein Kubikzentimeter Hutzucker, wenn beide chemisch reine Saccharose sind. Mit der Abstammung aus Zuckerrohr oder Rüben aber hat dieser Unterschied nichts zu tun.

Im übrigen führt auch diese künstlich verlangsamte Kristallisation hauptsächlich zu Kristallgruppen, weil die ganze Masse in Ruhe ist, Kristalle nebeneinander entstehen, an den Gefäßwänden oder an den Schnüren haften und zusammenwachsen.

Etwas wesentlich anderes, in der Zuckerindustrie schon allgemein

Anerkanntes, aber auch für andere Gebiete Nützliches wird erst erzielt durch Kristallisation in Bewegung.

Diese führt zu lauter einzelnen Kristallen und wurde zuerst im Vakuum durchgeführt, indem man sehr reine Säfte nicht bloß auf »Korn« kochte, sondern die kleinen Kristalle unter Arbeit der Luftpumpe langsam wachsen ließ — mit besonderer Vorsicht.

Dann hat man Apparate für diese Arbeit hergerichtet und gefunden, daß man auch aus unreinen Säften gute Kristalle ziehen kann, wenn man besondere Bedingungen dafür herstellt.

Diese besonderen Bedingungen führen allerdings dazu, daß man von guten Kristallen sehr unreine Sirupe, die schon bald die Bezeichnung »Melasse« verdienen, abzieht. Es handelt sich aber dabei nicht mehr

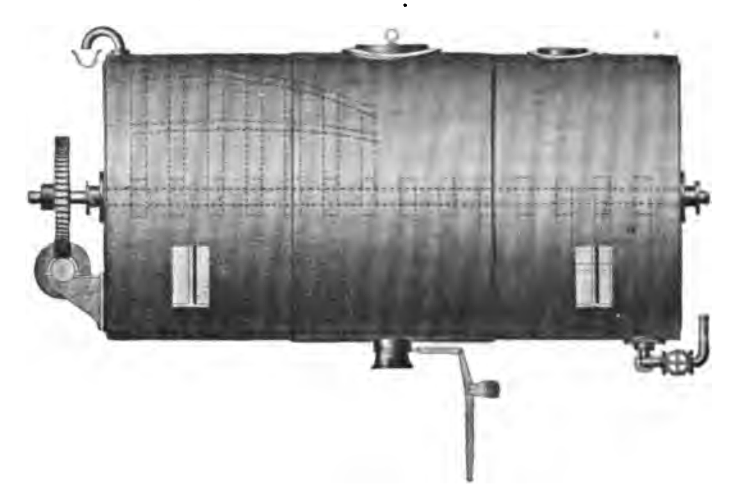


Fig. 154. Kristallisation in Bewegung.

um Invertzucker, sondern um die bei Melasse bald zu besprechenden Nebenstoffe.

Der Apparat ist ein liegender Zylinder mit Rührwelle, der eine Heizvorrichtung hat und in welchen man feines Kristallmehl oder warm gesättigte Lösung nachziehen kann. Er ist durch die Figur 154 deutlich gemacht.

Darin wird nun Füllmasse, die man vorher im Vakuumapparat bis auf Korn gekocht hat, lange Zeit bei höherer Temperatur erhalten. Der Unterschied von dem beschriebenen Kandisbetriebe liegt darin, daß beständige Bewegung unterhalten wird und daß man von Zeit zu Zeit neues Material zuführt. Es wird also nicht während der ganzen Zeit dieselbe Mutterlauge erhitzt; vielmehr ist der Vorgang folgender: die

ersten Kristalle, das sogenannte Korn, wachsen, indem sie der Mutterlauge Zucker entziehen. Dann zieht man Sirup, der feines Kristallmehl enthält, ein. Das letztere löst sich in der schwächer gewordenen Mutterlauge. Die größeren Kristalle können von neuem wachsen. Dies geht längere Zeit fort, unter der Bedingung, daß man die Mutterlauge durch passende Zufuhr von neuem Material auf dem Sättigungspunkte erhält.

Natürlich wird nach einiger Zeit diese Mutterlauge doch reich an Nichtzucker, so daß man aufhören muß; aber bis dahin wachsen die einzelnen Kristalle und wird durch die Bewegung verhindert, daß sich Krusten oder Drusen bilden.

Darin liegt der Vorzug, weil die letzteren fast immer unreine Mutterlauge einschließen, während die einzelnen Kristalle rein sind, wie dieser sogenannte fadenlose Kandis zeigt.

Deshalb hat dieses Verfahren auch schon bei der Rohzuckerdarstellung allgemeine Aufnahme gefunden, weil auch die Rohzucker verhältnismäßig besser werden.

Ja, es überträgt sich auf andere Betriebe, bei denen die Kristallisation wesentlich ist, so daß die Apparate verschiedene Form annehmen.

Natürlich fragt es sich nun, ob man dies neue Produkt zu dem Preise des Hutzuckers liefern kann, d. i. für 45 Pfennige ein Kilogramm, wenn die Preise hoch sind.

Danach bleiben uns die Methoden zur Verarbeitung von Melasse zu besprechen.

Unter Melasse versteht man Sirup, der so viel Nichtzucker enthält, daß die Kristallisation von Saccharose in der besprochenen Weise, auch unter Benutzung von Knochenkohle oder anderen Klärmitteln, nicht möglich ist.

Zum Beispiel ist Melasse ein Sirup von

50 % Saccharose,
34 % Nichtzucker,
16 % Wasser.

Solange man keine besonderen Verfahren hatte, Melasse auf Zucker zu verarbeiten, hielt man es für nötig, deren Menge möglichst zu vermindern. Eben deshalb wurde Knochenkohle viel gebraucht und alles getan, um aus einer gegebenen Menge Rohzucker möglichst viel kristallisierte, wenn auch verschiedene — erste, zweite usw. — Produkte, neben möglichst wenig Melasse zu erhalten.

Trotzdem waren die Mengen von Saccharose, die in Form von Melasse übrig blieben, zu groß: z. B. bei einer Jahresverarbeitung von 15 Millionen Tonnen Rüben etwa 180 000 t Saccharose in der Melasse.

Daher drängte alles darauf hin, besondere Verfahren der Verarbeitung von Melasse auszuarbeiten, und seitdem dies gelungen ist, hat sich die Sachlage wesentlich geändert. Jetzt sucht man die Knochenkohle zu vermeiden, soviel es geht, macht gute Rohzucker durch Kristallisation in Bewegung, solange dies gelingt, und verarbeitet diese auf Raffinade.

Dabei scheut man sich viel weniger als früher vor Melasse, weil man sie zweckmäßig zu verarbeiten oder auch als solche zu benutzen gelernt hat.

Zunächst handelt es sich um die Gewinnung von Zucker aus Melasse

1. unter Benutzung der Saccharate,
2. durch Osmose.

Saccharate sind Abkömmlinge der Saccharose, welche Metall enthalten; die wichtigsten darunter sind die Calciumsaccharate. Es handelt sich also zunächst darum, wie man Calciumsaccharate, die zum Zwecke der Zuckerdarstellung zu benutzen sind, aus Melasse machen kann.

Dies kann in der nächstliegenden Weise geschehen, indem man Calciumhydroxyd mit Melasse zusammenbringt.

1. Frisch gelöschter Kalk und Melasse werden vermischt, so daß auf ein Molekül Saccharose in der Melasse drei Moleküle Kalk kommen, d. h. auf 171 Gewichtsteile Zucker 84 Gewichtsteile Kalk.

Diese allmählich erhärtende Masse wird bei 100° getrocknet, was zwar schwierig ist, aber den Erfolg hat, daß der Zuckerkalk sehr schwer löslich wird.

Die bröcklige Masse wird mit dünnem Spiritus (35% Tralles) lange und gründlich ausgewaschen. Bei dieser »Elution« geht ziemlich die ganze Menge der Nebenstoffe in Lösung.

Aus dem erhaltenen Saccharat kann man dann den Kalk durch Kohlensäure abscheiden. Man kann aber auch das Saccharat an Stelle von Kalk zur »Scheidung« benutzen und so den Zucker in den Betrieb bringen.

2. Ferner hat sich gezeigt, daß man die Schwierigkeit des Trocknens vollständig vermeiden kann, wenn man, an Stelle des gelöschten, gebrannten Kalk, Calciumoxyd, CaO, verwendet. Dieser bindet das Wasser der Melasse, indem er sich darin löscht.

Melasse von 43—44° Bé wird etwas erwärmt und dann gebrannter Kalk zugesetzt, so daß auf ein Molekül Saccharose in der Melasse 3—3½ Moleküle Kalk, CaO, kommen. Natürlich muß stark gerührt und innig gemischt werden. Die Masse nimmt die Konsistenz einer dickflüssigen Ölfarbe an.

Nach kurzer Zeit tritt eine Reaktion ein, bei der Wasser und Ammoniak entweichen. Darauf wird das Ganze fest und dabei porös, so daß man gut auswaschen kann. Es folgt Elution mit Spiritus.

3. Da der gebrannte Kalk als feines Pulver den Übelstand hat, die Schleimhäute der Augen, Nase und des Mundes stark anzugreifen, indem er sich in dem Wasser löscht, so ist man weiter auf mittlere Verhältnisse gekommen, d. h. man hat die Hälfte des Kalkes gelöscht und die andere Hälfte zugesetzt.

Auch hat man, wie aus dem Folgenden hervorgeht, Fällungen von Calciumsaccharaten zustande gebracht und die Anwendung des Auswaschprozesses mit Alkohol vermieden.

Verdünnt man die Melasse auf 7 % Zuckergehalt, versetzt in der Kälte mit Kalk und erhitzt auf 100°, so geht die Bildung des Trisaccharats aus dem Monosaccharat vor sich:

$$\underset{\text{Monocalciumsaccharat}}{3\,C_{12}H_{21}(CaOH)O_{11}} = \underset{\text{Saccharose}}{2\,C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Tricalciumsaccharat.}}{C_{12}H_{19}(CaOH)_3O_{11}}$$

Bei dieser Verdünnung koaguliert die Masse nicht; aber es entsteht eine Ausscheidung, von der man abfiltrieren kann.

Dann wird das Filtrat durch Zusatz von Melasse wieder auf 7 % gebracht und derselbe Prozeß wiederholt.

Dies geht so lange fort, bis sich der Nichtzucker in der Lauge zu sehr anhäuft.

4. Endlich kann man mit großem Überschuß von Kalk auch in der Kälte eine brauchbare Ausscheidung von Trisaccharat erzielen.

Die auf 7 % Zucker gebrachte Melasse wird in sogenannte Kühlmaischen mit viel staubfreiem Ätzkalk (etwa 8 Moleküle) versetzt und die Temperatur bei 15° gehalten. Das Trisaccharat wird in Filterpressen abgepreßt und zur Scheidung benutzt. Also kann man mit Kalk viel erreichen.

Von dem Kalk weichen nun Baryt und Strontian stark ab, wenn man die Löslichkeit im Wasser vergleicht. Während die Löslichkeit des Kalkes in Wasser bei keiner Temperatur groß ist, lassen sich von Baryt und Strontian durch Anwendung gewisser Temperaturen sehr starke Lösungen machen.

Bei Kalk nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab.

Bei 0°	lösen	100	Teile Wasser	0,131	Teile Ätzkalk (CaO)	
« 20°	«	100	« «	0,117	« «	«
« 70°	«	100	« «	0,075	« «	«

Damit hängt es zusammen, daß man nie mit einer klaren Lösung von Kalk arbeitet, sondern mit sogenannter Kalkmilch oder gar mit festem Kalk.

Dagegen steigt die Löslichkeit von Baryt und Strontian mit der Temperatur und erreicht bedeutende Höhen bei 100° (bis 90 Teile Baryt und über 40 Teile Strontian).

Wenn nun solche starke Lösungen mit Melasse in passendem Verhältnis vermischt werden, so bilden sich Bariumsaccharate und Strontiumsaccharate als schwerlösliche Niederschläge, während die Calciumsaccharate zu wenig ausmachen, wenn man versucht, mit klaren Kalklösungen zu arbeiten.

Darin liegt der Hauptvorzug bei der Benutzung von Baryt und Strontian, die aber seltener und deshalb teurer sind.

Die entstehenden Saccharate sind durchgängig von besserer Beschaffenheit, sandige oder körnige Ausscheidungen, die sich durch Filterpressen und ähnliche Vorrichtungen von den Mutterlaugen besser trennen lassen, als die Kalksaccharate.

Größere Versuche stützten sich zunächst auf Baryt, weil Strontian so gut wie unzugänglich war. Dabei haben die Barytsalze freilich eine bedenkliche Seite, nämlich giftig zu sein. Nichtsdestoweniger haben einzelne, namentlich französische Fabriken mit Bariumsaccharat gearbeitet, welches durch kaustischen, aus Witherit ($BaCO_3$) hergestellten Baryt aus Melasse leicht gefällt wird.

Viel wichtiger ist das Strontiumsaccharat geworden, nachdem man erst gelernt hat, den Strontian für diesen Zweck zu beschaffen. Das geschah zuerst unter Benutzung des in Westfalen, bei Hamm, vorkommenden Strontianits (Strontiumkarbonat), der wie Kalkstein beim Glühen zerfällt; dann durch Umsetzung des in Sizilien reichlich vorkommenden Cölestins (Strontiumsulfat).

Der kaustische Strontian bildet mit Saccharose ein kristallinisches Monosaccharat: $C_{12}H_{21}(SrOH)O_{11} \cdot 5\,H_2O$, welches ein schweres, sandiges, auch aus unreiner Lösung ausfallendes Pulver bildet.

Man wendet auf ein Molekül Saccharose in der Melasse mindestens ein Molekül Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$, also einen Überschuß an und arbeitet heiß.

Daraus bereitet man zunächst eine Lösung, die 20—25 % enthält, und trägt die Hälfte der berechneten Menge Melasse ein. Wenn die Lösung im Sieden ist, folgt die zweite Hälfte Melasse und noch etwas kristallisiertes Strontianhydrat, $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$.

Der weiße, sandige Niederschlag wird durch Filterpressen von der Flüssigkeit getrennt und durch Kohlensäure in Wasser zerlegt. So erhält man eine Zuckerlösung, die wieder in gewöhnlicher Weise auf weiße Ware zu verarbeiten ist.

Dabei ergibt sich freilich, daß nicht aller Zucker in die Form des

Niederschlages übergeht, sondern nur etwa 70 %. Der Rest bildet mit dem übrigen Strontian löslicheres Bisaccharat.

Man kann aber das Verhältnis in dem Filtrat korrigieren, indem man von neuem Melasse und Strontianhydrat zufügt und so schließlich dahin gelangen, fast sämtlichen Zucker als Monosaccharat auszufällen.

Dieser Vorgang hat seine großen Vorzüge. Der Preis des Strontians macht aber dessen Regeneration notwendig. Man zerlegt deshalb durch Kohlensäure und hat nun mit der erhaltenen Fällung zu rechnen. Der Niederschlag besteht wesentlich aus Strontiumkarbonat; man muß ihn trocknen und glühen, um wieder Strontian zu erhalten.

Außerdem gibt es Osmoseverfahren, durch welche Saccharose aus Melasse zu gewinnen ist.

Die Osmose beruht auf den bei »Diffussion« besprochenen Vorgängen. Obwohl die Melasse wesentlich anders zusammengesetzt ist, als der Saft, welcher die Zellen der Rübe erfüllt, so trifft der allgemeine Unterschied auch hier zu; die verschiedenen, in Lösung befindlichen Stoffe gehen durch Zellwände in ungleichem Maße durch.

Man kann dies benutzen, indem man zwischen Melasse und Wasser Scheidewände anbringt, welche für gewöhnliche Filtration nicht geeignet sind, aber sich wie pflanzliche Zellen verhalten. Solche Scheidewände bilden nicht allein tierische Häute, sondern auch Pergamentpapier.

Letzteres ist zu benutzen, indem man einen kastenförmigen Raum durch viele Pergamentblätter in lauter Abteilungen von geringer Dicke zerlegt und diese Abteilungen abwechselnd mit Melasse und mit Wasser beschickt. Die erstere läßt man in die Abteilungen 1, 3, 5 usw., das Wasser in die Abteilungen 2, 4, 6 usw. eintreten.

Unter diesen Umständen beginnt alsbald die Diffusion, und zwar gehen vorzugsweise die Salze der Melasse in das Wasser über, allerdings auch Zucker als kristallisierbare Substanz. Immerhin ist nach kurzer Zeit der Erfolg vorhanden, daß die veränderte Melasse durch die üblichen Reinigungsmittel wieder dazu gebracht werden kann, kristallisierte Zuckerprodukte zu liefern.

Begünstigend wirkt auch hier wieder eine erhöhte Temperatur und zwar soll diese ungleich für die beiden in Betracht kommenden Flüssigkeiten sein; man legt also Heizrohre sowohl in den Behälter für Melasse, als in das Wasser und hält die Temperatur der Melasse auf 80°, diejenige des Wassers auf 90° C.

Jede Zusammenstellung von Melasse und Wasser nennt man ein osmotisches Element; davon werden mehrere aneinandergereiht, so daß das Ganze das Aussehen einer Filterpresse gewinnt. Zwischen Wasser und Melasse ist jedesmal Pergamentpapier, wie die Figur 155 erkennen läßt.

Dieses von Dubrunfaut ausgearbeitete Verfahren ist namentlich in Frankreich gebräuchlich.

Danach steht die Sache so, daß man Melasse in mancherlei Weise mit Vorteil auf Saccharose verarbeiten kann.

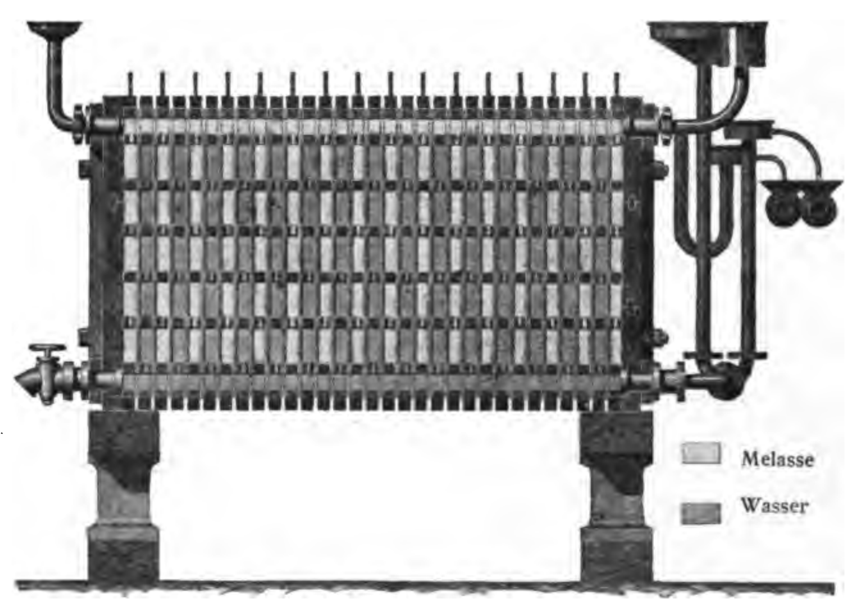


Fig. 155. Osmoseapparat.

Dazu kommt, daß sich die Melasse allgemein als Futtermittel eingeführt hat. Statt, wie es sonst wohl geschah, die ganze Rübe zu verfüttern, benutzt man jetzt dieses daraus gewonnene Nebenprodukt, nachdem sich herausgestellt hat, daß es einen hohen Nährwert hat — ein Umstand, der für die Beurteilung der ganzen Süßmittelfrage von Bedeutung ist und daher bei Besprechung der Surrogate für Zucker gleich wieder in Betracht kommt.

Man scheut sich also nicht mehr vor Verfahren, mit denen die Bildung von Melasse Hand in Hand geht.

Da nun andererseits durch die Kristallisation in Bewegung unreine Säfte so verarbeitet werden können, daß man sie in gutes Produkt

und Melasse zerlegt, so gewinnt dies an Bedeutung, während die Reinigung der Säfte mit Knochenkohle aus den erwähnten Gründen zurücktritt.

In diesem großen Betriebe der Zuckerfabrikation spielen die Untersuchungsverfahren eine besondere Rolle, so daß darüber noch einiges zu bemerken bleibt.

Die in der Zuckerindustrie üblichen Methoden der Untersuchung haben zum Teil den Zweck, während des Ganges der Fabrikation eine Kontrolle auszuüben; dazu dient das Saccharometer in der erwähnten Weise. Dann gibt es qualitative Reaktionen, wie mit Phenolphthalein und mit Kupferlösung. Ein Zucker gilt nur als »gesund«, wenn er mit Phenolphthalein alkalisch reagiert und frei von Invertzucker ist. Dies schließt natürlich nicht aus, daß unter Umständen auch andere verarbeitet werden müssen.

Die quantitativen Bestimmungen des Invertzuckers werden dann mit frisch bereiteter Kupferlösung, die Messungen der im Betriebe wechselnden Alkalität stets durch Titrieren in üblicher Weise ausgeführt.

Etwas besonderes aber ist die Bestimmung der Saccharose durch Polarisation; diese ist um so wichtiger, als sie auch dazu dient, den Wert der fertigen Produkte festzustellen.

Die fertigen Produkte haben ja nicht nur als Abschluß des einzelnen Betriebes ihre Bedeutung; sie sind im allgemeinen, internationalen Verkehr und bilden in den meisten Ländern einen Gegenstand der Besteuerung oder Verzollung.

Was dies betrifft, so haben wir eine Besteuerung des Zuckers als eines allgemeinen Verbrauchsgegenstandes seit dem Jahre 1840, also seit der größeren Entwickelung dieser Industrie; aber das System der Besteuerung hat sich geändert, und auch dies ist von allgemeiner Bedeutung.

Anfangs hielt man es für wesentlich, auf eine möglichst gute Verarbeitung des neu aufgenommenen Rohstoffs hinzuwirken: dies ist mit bestem Erfolge dadurch geschehen, daß man den Rohstoff als solchen besteuerte.

Bei solcher Besteuerung, d. h. wenn 100 kg Rüben eine gewisse Abgabe zahlen, ohne Rücksicht auf die Menge des Zuckers, die sie enthalten und diejenige, die man daraus gewinnt, lohnt sich jede Verbesserung des Betriebes. Die Steuer lastet schwer auf demjenigen, der zuckerarme Rüben mit mangelhaftem Ergebnis verarbeitet; sie macht wenig aus, wenn man es dahin bringt, zuckerreiche Rüben zu ziehen und wenn man diese mit allen Mitteln richtig ausbeutet.

So hat dieses Jahrzehnte hindurch festgehaltene System außerordentlich günstig gewirkt; es hat die Kultur der Rüben auf ihre Höhe gebracht und jeden Fortschritt im Betriebe belohnt.

Was die Kultur der Rüben betrifft, so ist namentlich die Anwendung künstlichen Düngers in unzweifelhafter Weise nötig. Man rechnet, daß eine Ernte von 400 Doppelzentnern Rüben, wenn diese 60—65 Doppelzentner Zucker enthalten, einem Hektar des Bodens entzieht:

150 kg Kali
60 « Phosphorsäure
150 « Stickstoff
120 « Kalk.

Diese müssen also durch künstliche Düngemittel ersetzt werden, wenn man auf neue Ernten rechnen will. So kommt es, daß die Kultur der Rüben auf die Entwicklung der Industrie der künstlichen Dünger ganz deutlich eingewirkt hat.

Ebenso sind die Fortschritte im Betriebe, die mit der Verbesserung der Maschinen und der Trennungsmethoden zusammenhängen, durch das Steuersystem immer wieder angeregt worden, weil derjenige am günstigsten gestellt war, der aus einer gewissen Menge Rüben die höchste Ausbeute erzielte.

Das Erzieherische eines solchen Systems ist also nicht zu verkennen; es wirkt günstig auf die Entwicklung einer neuen Industrie.

Schließlich wird aber die Verwiegung und Besteuerung eines massenhaft gewonnenen Rohstoffs, wie die Rüben sind, eine zu große Last und die Ungleichmäßigkeit der Besteuerung zu beträchtlich.

Ich habe mich daher schon im Jahre 1875 für Veränderung des Systems ausgesprochen [1]. Nach langer Überlegung hat man dann auf die Besteuerung der Fabrikate überzugehen gut gefunden um so mehr, als die Kontrolle des hergestellten Zuckers wegen der Ausfuhr nötig ist.

Von Anfang an haben die Untersuchungsmethoden auf diesem Gebiete wegen des internationalen Verkehrs das allgemeine Interesse auf sich gezogen, und jetzt sind überall vereidigte Chemiker damit beauftragt.

Viele Ausführungsbestimmungen werden durch ein solches Zuckersteuergesetz notwendig [2]. Das Hauptmittel zur Feststellung des Zuckergehalts aber bleibt immer die P o l a r i s a t i o n (vgl. S. 610). Sie ist

---

[1]) Vgl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes, Sitzung vom 3. Februar 1879, S. 19.

[2]) Vgl. Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 und Ausführungsbestimmungen.

trotz der Mängel, welche daraus entspringen, daß neben der Saccharose noch andere polarisierende Substanzen im Zuckerrohr- oder Rübensafte vorkommen und in die Produkte übergehen können, die beste und daher allgemeinste Methode der quantitativen Bestimmungen der Saccharose, und zwar in Lösung.

Dabei ist die Zuckerlösung häufig vorher zu klären, damit eine Schicht von 200 mm klar durchschaut werden kann, welche man in den Apparat bringt.

Dies führt wieder auf die Klärmittel, welche für viele Zwecke unentbehrlich sind. In diesem Sinne wirken nicht nur poröse Stoffe, wie Knochenkohle und andere passend hergerichtete Kohlen, die durch Oberflächenanziehung wirken, sondern auch Niederschläge bildende Lösungen, wenn diese Niederschläge die Verunreinigungen aus der zu klärenden Lösung mit sich niederziehen. Zum Beispiel geschieht dies durch basisch essigsaure Salze, wie Bleizucker und durch Aluminiumsalze.

Bei übermäßiger Schwierigkeit nimmt man ausnahmweise Röhren von 100 mm Länge und muß dann alle gefundenen Zahlen verdoppeln, weil 200 mm die Normallänge ist.

Dann vollzieht man in folgender Weise die ihrem Wesen nach schon erklärte Polarisation.

Die optisch wirksame Substanz verändert die einheitliche Färbung des Gesichtsfeldes derart, daß nachher beide Hälften die Komplementärfarben zeigen, und zwar um so auffallender, je größer die Menge der betreffenden Substanz ist.

Unter der Voraussetzung, daß nur e i n e optisch wirksame Substanz in der eingeschalteten Lösung vorhanden ist, läßt sich also deren relative Menge bestimmen, wenn man den eingetretenen Effekt durch messende Gegenwirkung aufhebt. Dies wird am P o l a r i s a t i o n s - i n s t r u m e n t bewirkt.

Für den besonderen Zweck der Zuckerbestimmung ist also die Einrichtung getroffen, daß man den optischen Effekt der Zuckerlösung durch Einschaltung von Quarz in den Weg des Lichtes aufheben kann.

Es sind zwei gegeneinander verschiebbare Quarzkeile, welche je nach ihrer Stellung zueinander eine verschieden dicke Quarzplatte ausmachen, angebracht. Man hat ferner eine Einteilung von 0—100, und diese entspricht 0—3,5 mm Quarz. Diese 3,5 mm Quarz heben die optische Wirkung einer bestimmten Lösung von Saccharose vollständig auf.

Die Lösung enthält 26,048 g Saccharose in 100 ccm Wasser. Sie ist so gewählt, weil sie bei 17,5° C. das spezifische Gewicht 1,111 hat und deshalb leicht darauf zu prüfen ist.

Wenn eine Schicht von 200 mm einer solchen Lösung in den Apparat gelegt wird, so muß man eine Quarzschicht von 3,5 mm herstellen, d. h. bis zur Zahl 100 drehen, um die Wirkung aufzuheben. Hat man nicht reine Saccharose, sondern ein beliebiges Produkt, z. B. Rohzucker von 92 %, und stellt damit die Normallösung her, so enthält diese statt 26,048 nur 23,964 g Saccharose. Um die optische Wirkung von 200 mm dieser Lösung aufzuheben, braucht man nur $\frac{23,964 \times 3,5}{26,048} = 3,22$ mm Quarz.

Da man nun diese Quarzschicht durch geringere Verschiebung der Quarzteile erzielt und da 3,5 : 3,22 = 100 : 92 ist, so dreht man nur bis 92, um wieder das Gesichtsfeld wie früher zu sehen; mit anderen Worten, man ließt die Prozente Zucker ab.

Dabei können allerdings Irrtümer entstehen, wenn andere polarisierende Stoffe vorhanden sind. Zum Beispiel können durch Inversion Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$ entstanden sein; auch gibt es in dem Rübensafte etwa 0,02 % einer anderen Zuckerart, der »Raffinose«, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5 H_2O$, welche viel stärker als Saccharose nach rechts dreht und sich in der Melasse durch Ansammlung schon bemerklich machen kann.

Auch dafür sind die Prüfungen und Korrekturen in den »Ausführungsbestimmungen« angegeben.

Außer der Polarisation wird allgemein die Wasserbestimmung ausgeführt.

Da das Verfahren des Trocknens bei halbflüssigen Sirupen und klebrigen Produkten, wie Rohzucker sind, leicht zu Übelständen Veranlassung gibt, so bedient man sich des Hilfsmittels der Zumischung einer gewogenen Menge trockenen Sandes, um die Wärme gleichmäßiger wirkend zu machen.

Nachdem Wasser und Saccharose richtig bestimmt sind, bezeichnet man den verbleibenden Rest als Nichtzucker und hat damit zunächst das allgemeine Bild von der Zusammensetzung eines Rohzuckers oder Zuckerproduktes, welches zu weiteren Folgerungen benutzt wird. Um den Sinn dieser weiteren Schlüsse deutlich hervortreten zu lassen, nehmen wir das Beispiel einer Füllmasse, welche geringwertig ist, also enthält:

Zucker	Wasser	Nichtzucker	
85	10	5	Prozente.

Diese Füllmasse soll auf ihren Wert geschätzt werden.

Der Wert hängt von der Menge Kristallzuckers ab, die zu gewinnen ist, und diese Menge kann nicht annähernd gleich 85 sein, weil die gefundenen 85 % aus Kristallen und aus Saccharose in Form von

Sirup bestehen. Es ist in Anbetracht dieses Umstandes erforderlich, einen gewissen Anhalt dafür zu haben, welchen Raffinationswert der Zucker hat.

Man hat also noch Verfahren, die Ausbeute an festem, weißen Zucker, die von irgend einem Rohzucker zu erwarten ist, vorher zu bestimmen.

Insbesondere ist das Scheibler'sche Auswaschverfahren von Koydl wieder aufgenommen und dann neuerdings als richtig befunden worden [1]).

Das Scheiblersche Verfahren hat auch in den von Wichelhaus ausgeführten Fabrikversuchen seine Bestätigung gefunden [2]).

Im ganzen ergibt sich, daß sehr bedeutende Fortschritte bei der Verarbeitung des zu Anfang minderwertig erscheinenden Rohstoffs gemacht wurden.

Am deutlichsten treten diese Fortschritte darin hervor, daß man bei uns in Deutschland im Jahre 1836 18 kg Rüben gebrauchte, um 1 kg Rohzucker zu machen, während jetzt etwa 6,3 kg Rüben gebraucht werden.

Auch die Raffination des Rohzuckers hat sich entsprechend verbessert, und besonders ist durch die richtige Verarbeitung der Melasse eine höhere Ausbeute an kristallisiertem Zucker erzielt worden.

Merkwürdig ist es zu sehen, daß damit auch der Verbrauch von Zucker stetig zunimmt. Bei uns ergibt sich dies aus amtlich festgestellten Zahlen, und zwar für Perioden von je fünf Jahren, wie folgt:

	Jährlicher Verbrauch pro Kopf der Bevölkerung
1840—1845	2,56 kg Saccharose
1860—1865	4,55 « «
1890—1895	10,63 « «
1895—1900	12,25 « «
1900—1905	15,14 « «

Jetzt ist der Verbrauch bei uns auf 19,6 kg angelangt. In Frankreich ist er etwas kleiner, in England viel höher: etwa 40 kg.

Das hängt wohl mit dem allgemeinen Wohlstand, aber auch mit besonderen Gewohnheiten zusammen.

Auf die allgemeine Zunahme des Verbrauchs ist aber noch Bezug zu nehmen, wenn die Frage der Einführung anderer Süßmittel, die an Stelle von Zucker vorgeschlagen wurden, erörtert wird.

---

[1]) Vgl. Zeitschrift für Zuckerindustrie 1909 Bd. 59, S. 548.

[2]) Vgl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1879. S. 1 ff.



Die Verwendung von Saccharose ist jedem geläufig; sie dient

1. als Nahrungs- und Genußmittel,
2. zur Herstellung von Alkohol.

Die Verarbeitung auf Alkohol findet jedoch fast nur mit Resten statt. So mit Melasse, wenn man sie nicht besser zu benutzen weiß. Dies trifft jetzt noch wesentlich auf Rohrzuckermelasse zu. In Westindien wird Rum durch Vergärung von Melasse hergestellt und ist die Eigentümlichkeit des Rumgeschmacks auf Nebenstoffe des Zuckerrohrs zurückzuführen. Mit Rücksicht darauf haben auch andere Länder, die Rohrzucker produzieren, diesen Nebenbetrieb aufgenommen.

Die eigentliche große Darstellung von Alkohol knüpft an Maltose und Glukose an, während andererseits die eigentliche Verwendung von Saccharose die erstgenannte ist.

Auch diese große Verwendung würde fortfallen, wenn andere Süßmittel — Saccharin oder Dulcin — in allgemeinen Gebrauch zu bringen wären, wie es wohl versucht worden ist. Es verlohnt sich deshalb, an einem Beispiel zu sehen, wie es damit steht.

Diejenige Eigenschaft, welche der Saccharose den Vorzug gibt, als Nahrungs- und Genußmittel jährlich in einer Menge von etwa 14,5 Millionen Tonnen verwendet zu werden, besteht anscheinend nur darin, daß sie sofort und angenehm süß schmeckt.

Diese Eigenschaft besitzen andere Stoffe in viel höherem Maße. Am meisten bekannt ist dies von o-Sulfaminbenzoësäureanhydrid, $C_6H_4\langle{}^{(1)SO_2}_{(2)CO}\rangle NH$, (Saccharin). Dieses ist zwar wenig löslich im Wasser, aber 550 mal so süß wie Saccharose. Auch das Natriumsalz, $C_7H_4NSO_3Na$, welches mit 2 Molekülen Wasser kristallisiert und sich durch Löslichkeit unterscheidet, ist ungefähr 415 mal so süß, wie Saccharose.

Dabei könnte man die Frage aufwerfen, ob es denn Leute gibt, die schätzen können, ob ein Stoff 415 oder 550 mal so süß schmeckt, wie ein anderer. Das ist allerdings zu verneinen. Aber es gibt Viele, die genau schmecken können, ob eine Lösung ebenso süß ist, wie eine andere, oder nicht.

Darauf also begründet man die Probe, indem man mit einer Normallösung von reiner Saccharose vergleicht. Die zu prüfenden Saccharinlösungen werden solange verdünnt, bis sie den gleichen Geschmack haben. Aus der Verdünnnung berechnet sich dann das Verhältnis.

Voraussetzung ist dabei ein sicheres Geschmacksvermögen. Das kommt aber schon lange bei Prüfung von Tee, von Wein usw. ebenso

in Betracht, wie das Sehvermögen beim Polarisieren. Hier ist die Schlußfolgerung folgende: wenn 1 Teil Saccharin in 550 Teilen Waser ebensosüß schmeckt, wie 550 Teile Saccharose in 550 Teilen Wasser, so ist das Saccharin vollkommen rein. Ergibt sich eine andere Zahl, so ist vielleicht eine gewisse Menge als Natriumsalz vorhanden oder sind Nebenstoffe dabei. Das ist dann weiter zu ermitteln.

Die einzige Eigenschaft, welche beide Stoffe sonst noch gemeinsam besitzen, ist eine physikalische. Die Kristalle von Saccharin leuchten, wie diejenigen der Saccharose, im Dunkeln, wenn man sie zerstößt.

Sonst ist große Verschiedenheit in der Zusammensetzung nach Elementen und in der Struktur vorhanden. Auch das Verhalten beim Erhitzen ist verschieden. Das Anhydrid der Sulfaminbenzoësäure sublimiert unzersetzt und schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 223—224°.

Die Darstellung ist eine so umständliche und schwierige, daß die Kosten ziemlich groß werden.

Man macht zunächst Toluolsulfosäure, wobei ortho- und para-Säure entstehen. Diese werden durch Phosphorpentachlorid in Chloride übergeführt. Man hat

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + PCl_5 = POCl_3 +$$

Toluolsulfosäure — Phosphorpentachlorid — Phosphoroxychlorid

$$HCl + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_2Cl\end{matrix}$$

Chlorwasserstoff — Toluolsulfochlorid.

In Form der Chloride kann man trennen, weil die para-Verbindung kristallisiert, während ortho-Toluolsulfochlorid flüssig bleibt und durch Schleudern abgesondert wird. Dieses wird dann durch Ammoniumkarbonat in das Amid übergeführt:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup (1)CH_3 \\ \diagdown (2)SO_2Cl\end{matrix} + NH_3 = HCl + C_6H_4\begin{matrix}\diagup (1\ CH_3 \\ \diagdown (2)\ SO_2 \cdot NH_2\end{matrix}$$

ortho-Toluolsulfochlorid — Ammoniak — Chlorwasserstoff — ortho-Toluolsulfamid.

Nun folgt ein Oxydationsprozeß:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup (1)\ CH_3 \\ \diagdown (2)\ SO_2 \cdot NH_2\end{matrix} + O_3 = 2\,H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup\end{matrix}NH$$

ortho-Toluolsulfamid — Sauerstoff — Wasser — Saccharin

In der Tat entsteht, wenn man das Amid in stark verdünntes Kaliumpermanganat einträgt und in dem Grade, in welchem freies Alkali oder

Karbonat entsteht, mit Säure abstumpft, hauptsächlich Benzoësäuresulfimid neben der Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4\langle^{COOH}_{SO_2NH_2}$, selbst.

Infolge dieses umständlichen Verfahrens kostet 1 kg Saccharin, wenn es rein ist, über 30 Mk., während 1 kg Raffinade etwa 40 Pfg. wert ist.

Wir haben also große Preisunterschiede und können an diesem Beispiel sehen, was in der Technik teuer und billig heißt.

Wenn es nur darauf ankäme, die Süßigkeit zu erzielen, so wäre Saccharin trotz des Preises von 30 Mk. für 1 kg sehr billig. Denn danach kostet 1 g Saccharin 3 Pfg. Da die Wirkung 550 mal so stark ist, braucht man 2 g, um die Süßigkeit von 1 kg Saccharose zu erzielen und dieses kostet etwa 40 Pfg.

Also der Preis allein würde sofort zugunsten des Saccharins entscheiden.

Es kommen aber andere Verhältnisse in Betracht, wie sich ergibt, wenn wir übergehen auf die

Anwendung. Das Saccharin hat in gewissen Fällen Vorzüge vor Saccharose. Es ist den Kranken, die wegen Diabetes mellitus keinen Zucker genießen dürfen, von Wert. Die Champagnerfabrikanten süßen gern damit, weil das Getränk dadurch nicht klebrig wird und den Zuckerzusatz nicht verrät. Für Gelees, Kompot u. dgl. wird es vorgezogen, weil es nicht auskristallisiert wie Zucker. Aber obwohl es seit dem Jahre 1885 bekannt ist, obwohl es in passende Gebrauchsformen durch Vermischung mit anderen Substanzen gebracht und immer wieder angepriesen wurde, hat die Saccharose in dieser Zeit ihren oben bezeichneten Weg ruhig weiter verfolgt; ihr Verbrauch nimmt stetig zu: in 60 Jahren im Verhältnis von 2 zu 15.

Da der Preis des Saccharins in Anbetracht seiner Süßigkeit nicht als hoch bezeichnet werden kann, so entscheidet etwas anderes, nämlich, daß Saccharose nicht nur die allerdings sehr wesentliche Süßigkeit besitzt, sondern zu den »Kohlenhydraten«, den Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gehört, welche im allgemeinen unserem Organismus zuträglich sind.

Sie teilt diese Rolle mit der Stärke und anderen, als Nahrungsmittel genossenen, im Organismus verarbeiteten Stoffen.

Das Saccharin dagegen geht unverändert durch; es wird als solches durch den Harn wieder abgeschieden. Obwohl es in geringen Mengen unschädlich ist, soweit die bezüglichen Beobachtungen bisher gemacht sind, ist es doch im günstigen Falle nur ein unschädliches Gewürz, oder ein Zuckerersatz für Zuckerkranke.

Dagegen sind Fette, Kohlenhydrate und Eiweiß nicht nur diejenigen organischen Verbindungen, welche die Natur hauptsächlich bildet, sondern zugleich die Stoffe, welche wir unserem Organismus zu seiner Erhaltung schulden, ebenso wie wir sie den Tieren geben, nachdem der Nährwert, wie schon erwähnt, festgestellt ist.

Aus diesem Vergleich folgt ein durchschlagender Unterschied. Es ist der Unterschied von synthetischem oder aus anderem Rohstoff hergestelltem Produkt und von Surrogat.

Die Saccharose aus Rüben kann die Saccharose aus Rohr ersetzen, weil sie alle Eigenschaften der letzteren hat, ebenso wie wenn sie auf synthetischem Wege hergestellt wäre oder hergestellt würde.

Das Saccharin aber kann die Saccharose nicht ersetzen, weil es nur eine wesentliche Eigenschaft mit ihr teilt, jedoch durchaus nicht alle. Dadurch ist das Wesen eines Surrogats bezeichnet und bei Surrogaten ist natürlich immer die Frage offen: was ersetzen sie und was nicht?

Unser Programm führt uns nun weiter zum

Alkohol.

Unter Alkohol versteht man gewöhnlich den Äthylalkohol C_2H_5OH. Dieser ist das Hauptprodukt der »Spiritusbrennerei«. Es gibt aber sowohl in diesem Zusammenhange mehrere, als im ganzen viele Alkohole d. h. Homologe des Ätylalkohols und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, die technisch verwertet werden.

Wir beginnen mit der Zusammenstellung der wesentlichen Eigenschaften des Hauptproduktes.

Der Äthylalkohol, C_2H_6O, ist eine farblose, dünnflüssige, sehr bewegliche Flüssigkeit von bekanntem Geruch und Geschmack mit dem spezifischen Gewicht 0,806 bei 0° und 0,789 bei 20° C.

Diese Zahlen verändern sich infolge Zutritts von Wasser, und damit hat man in der Praxis immer zu rechnen. Alkohol und Wasser sind nicht allein in allen Verhältnissen mischbar, sondern Alkohol zieht mit Begierde Wasser an.

Dabei tritt eine Eigentümlichkeit zutage, welche für die weitere Bedeutung solcher Zahlen wesentlich ist: Kontraktion mit einem Maximum bei dem Verhältnis 53,9 Volumina Alkohol zu 49,8 Volumina Wasser. Deren Summe ist 100, statt 103,7.

Infolgedessen sind alle Tabellen empirisch festgestellt, nicht a priori zu berechnen. Das Gemisch hat nicht das mittlere spezifische Gewicht, denn es nimmt einen geringeren Raum ein.

Auch andere Eigenschaften des Alkohols werden durch die Gegenwart von Wasser immer etwas verändert.

Äthylalkohol siedet bei 78,3° und erstarrt zu fester Masse bei — 130,5°. Durch Wasser verändern sich diese Zahlen, und zwar um so mehr, je größer die Menge des Wassers ist.

Zwischen 0° und 78° dehnt sich Alkohol um 0,0936 seines Volumens aus, Wasser hingegen nur um 0,0278. Die Ausdehnung des Alkohols ist also 3½ mal so groß und diejenige von Gemischen immer erheblich größer wie diejenige des Wassers.

Alkohol ist leicht entzündlich und brennt ohne Ruß mit nicht leuchtender Flamme. Dies nimmt bei Gemischen allmählich ab; es ist noch erhalten, wenn zwei Teile Wasser und ein Teil Alkohol vorhanden sind, nicht mehr bei 30% Alkohol.

Außerdem sind folgende Eigenschaften des Alkohols wesentlich. Sein Vermögen, Harze und ätherische Öle zu lösen, begründet die Verwendung in der Lackfabrikation und Parfümerie, ebenso wie das allgemeine Lösungsvermögen für organische Stoffe viele Prozesse der chemischen Industrie bedingt.

Auch Kohlensäure wird von Alkohol stärker gelöst als von Wasser; dies spielt seine Rolle bei den kohlensäurehaltigen Getränken.

Bemerkenswert sind die Veränderungen des Alkohols durch Oxydation. Der einfachste Vorgang ist die Aldehydbildung.

Wir finden also wieder, daß das allgemeine Schema, welches an die Spitze dieser Betrachtung gestellt und in welchem angenommen wurde, der Alkohol oxydiere sich ohne weiteres zu Essigsäure, der Erläuterung bedarf.

In der Tat verläuft die Oxydation je nach den Umständen verschieden und immer in mehreren Abschnitten, etwa wie folgt:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

Der Aldehyd kann nun weiter oxydiert werden zu Essigsäure, $C_2H_4O_2$. Er kann aber auch mit Alkohol in Reaktion treten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Alkohol}}{2C_2H_6O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Acetal.}}{C_2H_4(OC_2H_5)_2}$$

Zur Acetalbildung ist kein Sauerstoff erforderlich. Sie bezeichnet einen der Vorgänge, die in verschlossener Flasche eintreten können.

Zur Essigsäurebildung ist Luft nötig. Sie tritt im offenen Gefäß so leicht ein, daß der im Verkehr befindliche Alkohol meistens schwach sauer reagiert.

Die so leicht entstehende Essigsäure ist aber wieder nicht ohne

Einfluß auf den überschüssig vorhandenen Alkohol; sie bildet Essigester $C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5$ neben Wasser.

Alle diese Vorgänge sind deshalb von Bedeutung, weil sie die physiologische Wirkung, den Geschmack und den Geruch verändern. Aldehyd wirkt vorzugsweise berauschend, Acetal und Essigsäure verändern den Geschmack, Essigester den Geruch.

Der Essigester ist die erste derjenigen Verbindungen, welche den alkoholischen Getränken deutlichen Geruch verleihen, aber durchaus nicht die einzige. In analoger Weise entstehen stark riechende Stoffe, weil bei der gewöhnlichen Gärung nicht nur Äthylalkohol, sondern auch Amylalkohol, welcher einen stark riechenden Ester bildet, entsteht.

Diese riechenden Beimengungen nennt man »Bouquet«, »Aroma«, wenn sie angenehm sind, »Fusel« im entgegengesetzten Falle.

Da nun diese Veränderungen durch den Sauerstoff der Luft unter leicht eintretenden Bedingungen eingeleitet werden, so erklärt sich die große Verschiedenheit alkoholischer Getränke daraus, daß der weitere Verlauf dieser Veränderungen von allerlei später zu erörternden Bedingungen abhängt.

Diese Bedingungen gewinnen immer mehr an Bedeutung.

II. Vorkommen. Äthylalkohol kommt zwar natürlich vor, besonders im Tierreich, z. B. im diabetischen Harn, auch im Steinkohlenteer und im Tieröl. Aber keines dieser Vorkommen hat technische Bedeutung.

III. Darstellung. Die Darstellung knüpft lediglich daran an, daß Äthylalkohol bei der Gärung aus verschiedenen Zuckerarten gebildet wird.

Die durch Gärung entstandenen Flüssigkeiten enthalten außerdem Wasser und eine Reihe von Nebenstoffen, welche verschieden sind, je nach der Art des Zuckers und je nach dem Verlaufe der Gärung. Überdies erleiden der Alkohol und die Nebenstoffe leicht weitere Veränderung, wie eben gezeigt.

Bei der Verarbeitung gegorener Flüssigkeiten, insbesondere bei der Destillation gehen daher Wasser und flüchtige Nebenstoffe mit über ins Rohprodukt. Sie bedingen die Beschaffenheit dieser Produkte in einer Weise, welche für die Benutzung maßgebend ist und in mancherlei üblichen Bezeichnungen Ausdruck findet. Zunächst unterscheidet man nach dem Wassergehalt: Branntwein, Spiritus und Alkohol.

1. Branntwein heißen Gemenge, die in der Regel 40—60 %, höchstens und ausnahmsweise bis 70 % Äthylalkohol, C_2H_6O, enthalten; sie sind meistens erste Produkte einer einfachen Destillation und um-

fassen alles, was für Genußzwecke bestimmt ist. Schon diese sind entzündlich, aber schwer.

2. Spiritus oder Weingeist heißen die Brennzwecken und gewerblicher Benutzung dienenden Gemenge von 70—90 % Alkohol.

3. Die Bezeichnung Alkohol bleibt für die stärkeren, über 90 % enthaltenen Gemenge; auch diese finden ausgedehnte Anwendung in verschiedenen Industrien.

Bei dem »Branntwein« spielen (außer dem Wassergehalte) die anderen, von dem Gärungsprozesse herrührenden und bei der Destillation mit übergehenden Nebenprodukte die größte Rolle.

Sie können einerseits dem Branntwein so unangenehme Eigenschaften geben, daß man besondere Reinigung vornehmen muß, andererseits sind sie so geschätzt, daß dadurch der Wert des Branntweins weit über den eines einfachen Gemenges von Alkohol und Wasser steigt.

Aus diesen Gründen haben die Rohstoffe, in deren Gärungsprodukten der Alkohol vorkommt, verschiedenen Wert. Dabei handelt es sich jedoch immer um Zucker; denn nur durch Gärung von Zucker stellt man Alkohol dar. Aber erstens gibt es verschiedene Zuckerarten, und zweitens kann man Zucker aus Stärke und aus Zellulose herstellen. Also kommen auch stärkemehlhaltige Rohstoffe und Zellulose für Alkoholdarstellung in Betracht, beide natürlich nur mittelbar.

Nach der Wichtigkeit, die sie im technischen Betriebe haben, sind diese Rohstoffe, wie folgt, aneinanderzureihen:

1. Stärkehaltige Stoffe, z. B. Kartoffeln, Korn, Reis; daher gibt es Kartoffelbranntwein, Kornbranntwein, Reisbranntwein (das ist Arrak).
2. Zuckerhaltige Stoffe, z. B.
   a) Früchte, welche Glukose enthalten: also Weintrauben, Zwetschen usw. Der Alkohol im Wein stammt aus der Glukose der Trauben. In Griechenland, wo die Korinthenernte eine große Rolle spielt, gibt es Alkohol aus Korinthen; [1])
   b) Rohr- oder Rübenzucker, sowie deren Melassen;
   c) Milchzuckerhaltige Stoffe: Milch.
3. Schon vergorene Flüssigkeiten, z. B. Wein, der als solcher nicht verwertbar ist.
4. Zellulose, besonders in den Fällen der Behandlung mit stark angreifenden Mitteln, wie sie bei der Herstellung von Papier besprochen wurden.

[1]) Vgl. Zeitschrift für Spiritusfabrikation 1910, 200.

Die Holzfaser selbst kann durch geeignete Verfahren so verändert werden, daß Zucker entsteht. Namentlich ist diese Veränderung bemerklich, wenn gut zubereitetes Holz unter Druck mit schwefliger Säure behandelt wird. Die Ablaugen von Sulfitzellulose enthalten daher gärungsfähigen Zucker. Dies ist 1891 von Lindsay und Tollens festgestellt und wird jetzt in Schweden zur Alkoholdarstellung benutzt.[1])

Dabei liegt es in der Natur der Sache, daß der entstehende Äthylalkohol zunächst unrein ist, und daß, weil die Nebenstoffe mit destillieren, auch destillierter Branntwein, z. B. Kartoffelbranntwein verschieden ist von dem aus Wein oder Weintrauben erhaltenen Branntwein, dem sogenannten Kognak. Die Stärke in den Kartoffeln hat ja andere Nebenstoffe, wie die Glukose in den Weintrauben; außerdem muß sie erst durch besondere Prozesse in Glukose verwandelt werden.

Mit diesen Nebenstoffen und mit den auszuführenden Prozessen hängen in erster Linie die Verschiedenheiten der Gärungsprodukte zusammen. Solche Verschiedenheiten müssen immer entstehen, wenn sie auch nicht jedesmal so auffallend sind, wie bei Kartoffelbranntwein und Kognak.

Dazu kommt nun, daß die in den ersten Produkten der Gärung enthaltenen Verbindungen aufeinander einwirken, wie oben bei den Eigenschaften angedeutet wurde, daß sie auch mitunter die Behälter etwas angreifen, z. B. Farbstoff aus dem Holz der Fässer aufnehmen, welcher den Branntwein braun färbt usw. Deshalb werden die Unterschiede bei längerer Lagerung gewöhnlich größer.

Wenn nun von der ersten Gruppe der Rohstoffe, d. h. von den stärkemehlhaltigen, ausgegangen wird, so hat man immer drei Prozesse zu unterscheiden:

1. Bildung einer zuckerhaltigen Lösung aus dem stärkemehlhaltigen Rohstoff;
2. Zerlegung des Zuckers in dieser Flüssigkeit durch Gärung;
3. Abscheidung eines Destillats aus der gegorenen Flüssigkeit.

Je nach den Umständen folgt dann viertens Rektifikation des gewonnenen Destillats.

In diesen Gang der Darstellung treten die Materialien der beiden folgenden Gruppen an bestimmter Stelle ein, und zwar die zuckerhaltigen an der zweiten, die alkoholhaltigen an der dritten Stelle.

Demgemäß legen wir die stärkemehlhaltigen Rohstoffe der Betrachtung zugrunde und flechten die anderen an derjenigen Stelle ein, welche durch ihre Natur bestimmt ist.

---

[1]) Vgl. Zeitschrift für Spiritusindustrie 1910, S. 589.

Außer diesen im Betriebe der Spiritusfabrikation zu verwendenden Rohstoffen kommen wichtige Hilfsstoffe in Betracht.

In keinem anderen Zusammenhange spielen die sogenannten »Enzyme«, die schon mehrfach erwähnt wurden, eine größere Rolle als hier.

Das Wort ist abgeleitet von ζύμη = der Sauerteig, und bezeichnet Stoffe, die in verhältnismäßig geringer Menge große Veränderungen anderer Stoffe bewirken, ohne sich selbst — soviel man weiß, die Sache ist noch ziemlich rätselhaft — an dem Vorgange zu beteiligen.

Sie bewirken erstens die Überführung der Stärke in Zucker, d. h. den Abbau des hoch zusammengesetzten Stärkemoleküls. Außerdem wird durch sie die sogenannte Gärung, d. h. die Spaltung der Zuckerarten, veranlaßt.

Im ganzen kommt man daher zu folgender

Zusammenstellung der für die Spiritusindustrie wichtigen Stoffe.

I. Rohstoffe.

A. Kohlehydrate.

Stärkemehl	$(C_6H_{10}O_5)x$
Maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Isomaltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Verschiedene Dextrine	$(C_6H_{10}O_5)x$
Glukose	$C_6H_{12}O_6$
Lävulin	$(C_6H_{10}O_5)x$
Fruktose	$C_6H_{12}O_6$
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$
Milchzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Inulin	$(C_6H_{10}O_5)x$
Lichenin	$(C_6H_{10}O_5)x$
Zellulose	$(C_6H_{10}O_5(x$

B. Enzyme.

Diastase
Invertase (Invertin)
Glukase (Maltase)
Peptase (Endotrypsin)
Enzyme der Bakterien und Schimmelpilze.

Zymase
Lipase
Oxydasen

II. Bei der Gärung entstehende Stoffe.

A. Alkohole.

Äthylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$
Propylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isopropylalkohol	$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_3$
Butylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isobutylalkohol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot OH$
Amylalkohol	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isoamylalkohol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$
Inaktiver Amylalkohol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CH_2 \cdot \end{matrix} > CH \cdot CH_2OH$
Hexylalkohol	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot OH$
Heptylalkohol	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isobutylenglykol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$
Glyzerin	$CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$

B. Säuren.

Ameisensäure	$H \cdot COOH$
Essigsäure	$CH_3 \cdot COOH$
Buttersäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$
Kapronsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$
Kaprylsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$
Pelargonsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$
Kaprinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$
Milchsäure	$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COOH$
Bernsteinsäure	$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

C. Andere Gärungsprodukte.

Acetal	$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$
Acetaldehyd	$CH_3 \cdot CHO$
Terpen	$C_{10}H_{16}$
Terpenhydrat	$C_{10}H_{18}O$
Furfurol	$C_4H_3O \cdot CHO$
Mannit	$CH_2 \cdot OH(CH \cdot OH)_4 \cdot CH_2 \cdot OH$

Was die aufgeführten Hilfsstoffe betrifft, so ist deren Wirkung in der letzten Zeit klarer geworden; doch bleibt noch mehr aufzuklären. Man muß daher genau feststellen, worauf es in diesem großen Zu-

sammenhange eigentlich ankommt und wie es mit der Sicherheit des Arbeitens steht.

Das allgemeine Bild des Vorganges ist also zunächst mit einigen großen Strichen zu zeichnen, bevor wir die Einzelheiten des Gewerbebetriebes an Beispielen erläutern und verstehen können.

Zu dem allgemeinen Bilde gehört folgendes.

Das Mittel der Verzuckerung, dessen man sich in diesem Zusammenhange bedient, ist meistens Diastase, die schon bei den Möglichkeiten, die Stärke in Zucker überzuführen, erwähnt, aber bisher nicht benutzt wurde.

Zur Kenntnis dieses, in die Gruppe der Enzyme gehörigen und chemisch noch nicht genügend bekannten Körpers gehört folgendes.

Diastase ist eine geruch- und geschmacklose Substanz, die als weißes Pulver oder schwach gefärbte Gelatine erhalten wird und weder saure noch alkalische Reaktion zeigt. Sie ist in Wasser löslich, durch Alkohol daraus fällbar.

Die Zusammensetzung ist nicht genau festgestellt; man weiß aber, daß nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch Stickstoff und Schwefel zu ihrem Bestande gehören.

Diastase bildet sich beim Erwachen der Vegetation in dem Samenkorn, besonders beim Keimen des Getreides. Sie ist ein Veränderungsprodukt der eiweißartigen Körper. Sie findet sich auch im Speichel und im Pankreassafte unseres Magens, so daß unsere Verdauung damit zusammenhängt.

Sie führt große Mengen von Stärkemehl in Dextrine und in Maltose über. Mäßige Wärme begünstigt diesen Vorgang, und zwar ist je nach der Beschaffenheit der Diastase 45—55° C. die beste Temperatur. Zuerst sieht man, daß die Stärke löslich und flüssig wird. Außerdem ist aber der Vorgang durch jedes Reagens auf Zucker, z. B. durch Kupferlösung, zu verfolgen. Denn Diastase reduziert diese ebensowenig wie Stärke es tut. Nach der Einwirkung ist aber der Erfolg klar. Höhere Temperatur hebt die Wirkung auf; daß Licht wirkt ebenfalls störend ein.

Dadurch erklären sich viele Vorgänge in der Natur.

In den Pflanzen entsteht durch die Einwirkung der Enzyme Zucker, nachdem zuerst Stärke in dem Wachstumsprozeß gebildet wurde. Unlösliche Substanz wird löslich, so daß die Pflanzensäfte stärker werden und im Winter nicht gefrieren wie Wasser. Im Frühjahr sind diese Säfte dann geeignet, neues Wachstum zu bewirken.

In unserem, dem menschlichen, und im tierischen Organismus werden stärkemehlhaltige Nahrungsmittel löslicher und dadurch ver-

daulicher, weil die Diastase des Speichels ihnen mit auf den Weg gegeben wird und im Magen Enzyme dazu treten.

Außerdem haben nun die großen Betriebe der Brennerei und Brauerei dadurch ein unschätzbares Mittel, die Stärke des Getreides und der Kartoffeln in Maltose und andere Zucker zu verwandeln, weil die geringe Menge Diastase, welche die Umwandlung bewirkt, in keiner Weise stört, so das die Vergärung des entstandenen Zuckers unmittelbar angeschlossen werden kann.

Wenn man sich einen Augenblick vorstellt, es gäbe zur Umwandlung von Stärke in Zucker nur das eine, früher erwähnte Mittel, nämlich die Schwefelsäure, so ergibt sich bald, daß damit viel größere Umstände verbunden sein würden. Denn Schwefelsäure kann man nicht anwenden, ohne Nebenwirkungen zu befürchten, und Schwefelsäure muß man nachher wieder entfernen, ehe man weiterarbeiten kann.

Deshalb hat die Benutzung und Darstellung von Diastase große Bedeutung. Dabei wird keine reine Substanz hergestellt, sondern der ganze Keim mit dem Korn verwendet. Dieses gekeimte Korn heißt »Malz«, besonders also das vorzugsweise benutzte Gerstenkorn, nachdem es gekeimt hat: »Gerstenmalz«.

Bereitung des Malzes. Das einfachste Verfahren besteht darin, die Gerste im dunklen Raume bei 15° in etwa 12 cm hoher Schicht keimen zu lassen.

Um den Vorgang zu schwächen, reißt man nach einiger Zeit die Schichten auseinander und läßt die durch Keime verfilzten Körner nur noch 4 cm hoch aufeinander, bis die Keime 1—1½ cm lang geworden sind. Dann wird der Vorgang durch völliges Ausbreiten und Trocknen unterbrochen.

Da bei der Keimung Kohlensäure entwickelt wird und die Ansammlung von Kohlensäure Unregelmäßigkeiten veranlaßt, wird die Verdrängung des Gases durch Luft bewirkt. Doch muß dies mit besonderer Erwärmung der Luft und mit Zuführung von Wasserdämpfen verbunden sein, weil sonst der Vorgang unterbrochen wird.

Dadurch hat sich das Verfahren der »pneumatischen Mälzerei» entwickelt. Man führt das Getreide durch den in Fig. 156 dargestellten kastenförmigen Raum, der unten mit warmer feuchter Luft gespeist wird, allmählich in gewissen Zeitabschnitten nieder. Dabei wird häufig umgewendet, so daß neue Oberfläche gebildet wird, aber dafür gesorgt, daß keine Abkühlung, sondern allmähliche und geringe Steigerung der Temperatur eintritt.

Jede Abteilung des kastenförmigen Raumes besteht also aus drehbaren Rinnen, in welchen das Getreide lagert. Während dieses all-

mählich von Abteilung zu Abteilung nach unten befördert wird, tritt unten warme, feuchte Luft ein. Allmählich aufsteigend kühlt sich diese Luft wieder bis auf etwa 15° ab.

Solches »Malz« enthält nun das Enzym Diastase; es ist infolgedessen geeignet, stärkemehlhaltige Stoffe in zuckerhaltige Stoffe überzuführen.

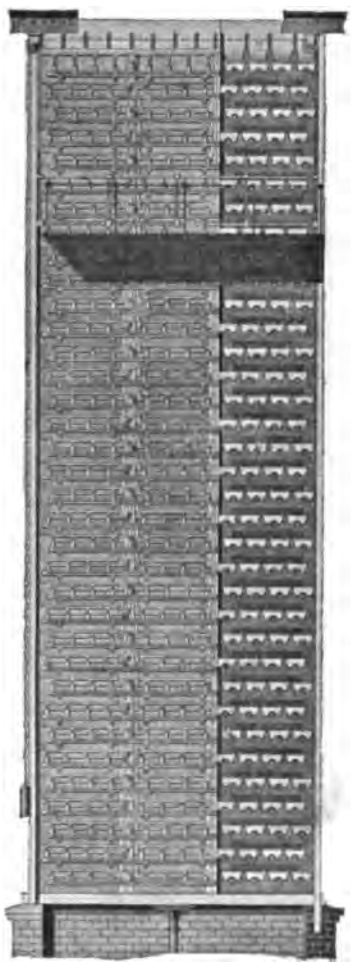


Fig. 156. Keimapparat.

Dies geschieht z. B. in der Kornbrennerei unter Benutzung von ungemalztem Getreide und von Malz. Durch Ansetzen beider mit Wasser entsteht die sogenannte Kornmaische.

Ebenso erhält man aus dem Stärkemehl der Kartoffeln durch Einwirkung von Malz eine Maische, d. h. eine zuckerhaltige Masse, welche dann durch Zusatz von Hefe in Gärung versetzt wird. Dadurch werden wir wieder auf die Benutzung und die spezifische Wirkung der Enzyme hingeführt und zwar auf die in der Hefe enthaltenen Enzyme.

Unter »Hefe« versteht man Pilze, die im pflanzlichen Vegetationsprozesse befindlich sind und diesen Prozeß auf geeignetem Nährboden nicht nur fortführen, sondern von neuem beginnen, wenn er unterbrochen war. Sie vermehren sich dann sehr stark und bringen viele Stoffe, mit denen sie in Berührung sind, zu Spaltungen und Zersetzungen. Namentlich spalten sie den Zucker; deshalb nennt man gewisse Pilze saccharomyces, mit Bezug auf saccharum, saccharomyces cerevisiae von dem Vorkommen in der Bierwürze her.

Außer dem so bezeichneten Pilze gibt es andere, die eine ähnliche Rolle spielen und in Fig. 157, die ein vergrößertes Bild von Hefe vorstellt, mit dargestellt sind. Man erkennt sie leicht unter dem Mikroskop.

Immerhin aber ist die Gruppe der Hefenpilze als solche zu unter-

scheiden von den Bakterien. Demgemäß ist die durch Hefe veranlaßte Gärung eine andere, als die durch in der Luft befindliche Keime hervorgerufene.

Der Vorgang, welcher durch Hefenpilze zustande kommt, ist im wesentlichen so aufzufassen, daß die Pilze durch ihre Entwicklung besondere, in der Gruppe der Enzyme mit aufgeführte Stoffe, insbesondere Zymase, erzeugen. Diese sind es dann, welche auf die Zucker usw. in der Weise einwirken, daß Spaltung erfolgt.

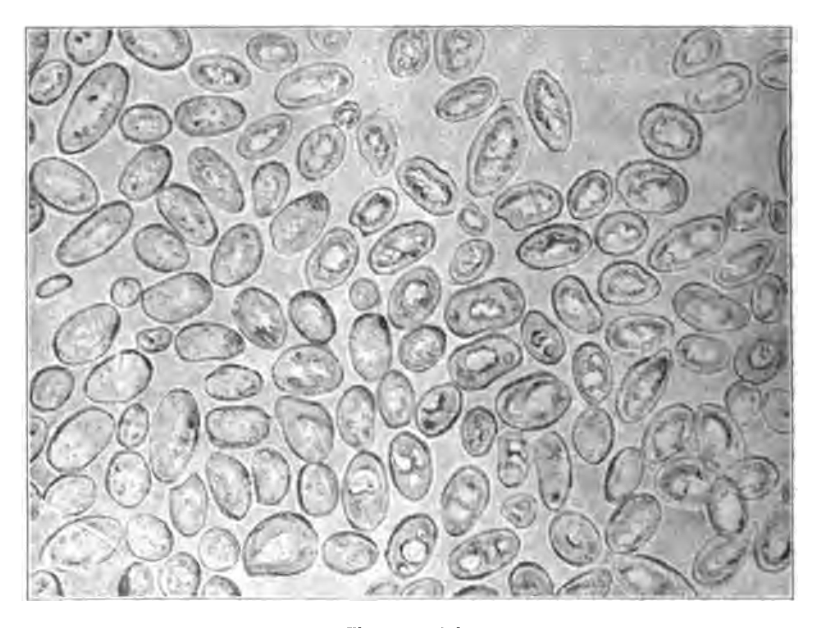


Fig. 157. Hefe.

Im ganzen hat dieser Vorgang, seit er bekannt geworden ist, sehr verschiedene Deutung erfahren; namentlich L. Pasteur und J. v. Liebig haben ihre Auffassungen einander schroff gegenübergestellt.

Der erstere vertrat die Ansicht, daß die Gärung ein rein physiologischer Akt sei, durch Lebewesen bedingt. J. v. Liebig, welcher den Vorgang als einen chemischen ansah, trat dem berühmten Franzosen nicht nur mit Gründen, sondern mit beißendem Spott entgegen, indem er sagte, L. Pasteur glaube wohl an kleine Tierchen, welche Zucker verzehrten, um dann Alkohol als Flüssigkeit und Kohlensäure als Gas von sich zu geben. Er konnte aber keine durchschlagenden Beweise beibringen; erst die Versuche von E. Buchner taten dies im Jahre 1898, also in jüngster Zeit.

Buchner stellte durch Pressen von Hefe mit feinem Sand unter Zerreißung der Zellen »Hefepreßsaft« her, und solcher Saft, welcher keine lebenden Zellen mehr enthält, ruft Gärung hervor.

Dies erfolgt sogar noch dann, wenn man den Saft im Vakuum eingedampft hat und die trockene Menge wieder auflöst.

Daraus ergibt sich, daß die Lebewesen, die Pilze der Hefe, allerdings nötig sind, damit Alkohol aus Zucker entstehe. Sie bewirken diesen Vorgang aber nicht als Funktion ihres Lebens, sondern sie erzeugen die wirksamen Stoffe, die Enzyme, die man aussondern kann, ebenso wie man die Diastase aussondern kann aus dem Malz.

Dadurch, daß alle diese Enzyme gewöhnlich nicht ausgesondert werden, sondern in Form von Malz, von Hefe usw. Verwendung finden, blieb der Vorgang lange rätselhaft. Wir sind aber nun klar darüber, daß die Alkoholbildung durch Einwirkung von Zymase und andere Enzyme auf Zucker zustande kommt.

Auch durch ausgesonderte Zymase erfolgt keine ganz einfache Spaltung des Zuckers; das Ergebnis ist das durch Hefe hervorgebrachte, nicht durch eine einzelne Gleichung wiederzugebende.

Auf die Stärke zurückgreifend, haben wir also im ganzen folgendes.

Der Abbau des hochmolekularen Stärkemehls liefert als Endprodukt der Einwirkung von Diastase Zucker, nämlich Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Glukose, $C_6H_{12}O_6$, von welcher durch die bekannte Gleichung der Äthylalkohol abgeleitet wird, entsteht dabei zunächst nicht. Sie ist jedoch in den Maischen immer enthalten, weil die Rohstoffe sie vorgebildet enthalten, oder weil die in dem Malz enthaltene Glukase dieses Produkt aus Stärke erzeugt.

Da nun die Maltose als solche gärungsfähig ist, und da sie durch Glukase und Maltase, also durch Enzyme des Malzes und der Hefe, in Glukose verwandelt wird, so kann man den entstehenden Äthylalkohol von zwei Zuckerarten, von der Maltose und der Glukose, herleiten.

Setzt man der Einfachheit halber nur Glukose in die folgenden Gleichungen ein, so bleibt immer noch, mit Rücksicht auf die Wirkung verschiedener Agentien — nämlich mehrerer Arten von Hefepilzen und nie ganz auszuschließender Bakterien, wie z. B. granulobacter butylicum und bacillus orthobutylicus —, zu unterscheiden:

1. Hauptvorgang, $\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Äthylalkohol}}{2C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2CO_2}$

Dieser, wie die Gärung überhaupt, verrät sich äußerlich durch Entwicklung von Kohlensäure und das damit verbundene Schäumen der Flüssigkeit.

2. Nebenvorgänge. Sie führen zu Bernsteinsäure, Glyzerin und Homologen des Äthylalkohols, z. B. Amylalkohol.

Um die Entstehung des letzteren, immer auftretenden Alkohols zu erklären, braucht man nur eine größere Menge von Glukose in die Gleichung einzusetzen und anzunehmen, daß nicht Alles bis zu Verbindungen von 2 Atomen Kohlenstoff gespalten wird. Dann haben wir z. B.

$$\underset{\text{Glukose}}{4\,C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Amylalkohol}}{2\,C_5H_{12}O} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{3\,C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{8\,CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Außerdem können höhere Homologe des Äthylalkohols durch Spalten von Eiweiß entstehen.

Da diese Homologen, wie oben angeführt, stark und verschieden riechende Essigsäureester bilden, haben sie einen leicht erkennbaren Einfluß auf die Beschaffenheit der Produkte.

Nebenprodukte der Gärung gibt es aber noch mehr. Die hauptsächlich in Betracht kommenden sind in der Tabelle der für die Gärung wesentlichen Stoffe mit aufgeführt. Besonders stark werden diese Nebenvorgänge bei höherer Temperatur.

Da nun die Temperatur der gärenden Maische von selbst steigt, so daß man bald von der Ausgangstemperatur 20° C. auf 30—32° kommt, so muß man in passender Weise entgegenwirken. Dies geschieht allgemein durch Kühlung und Lüftung des Gärraumes; deshalb hat man Gärkeller und hält man die Temperatur — wenn nötig — mit Hilfe von Eis.

So dauert die Gärung 3—4 Tage. Während dieser Zeit hat man als äußere Zeichen: Schäumen und Heben der Flüssigkeit, Abnahme des spezifischen Gewichts, weil Zucker aus der Lösung verschwindet, und Neubildung von Hefe.

Die letztere unterscheidet man als Oberhefe und Unterhefe, je nachdem sie sich an der Oberfläche oder am Boden abscheidet; beide wirken etwas verschieden, so daß man verschiedene Zymasen darin annimmt.

Dadurch ist das allgemeine Bild der Vorgänge gegeben, welche verlaufen, wenn Äthylalkohol aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen entsteht. Es folgen nähere Angaben.

Der wichtigste Rohstoff dieser Art bei uns ist die Kartoffel.

In guten Jahren verarbeitet man im Deutschen Reiche 25 Millionen Doppelzentner Kartoffeln auf Spiritus, während Getreide und andere Rohstoffe in diesem Zusammenhange nicht 5 Millionen ausmachen, die Gerste dagegen im Brauereibetriebe die Hauptrolle spielt.

Bei diesem großen Verkehr mit Kartoffeln im Deutschen Reiche

kommt der Umstand in Betracht, daß dieser Rohstoff kaum zu $^1/_4$ aus dem Bestandteil, der bearbeitet und benutzt wird, nämlich aus Stärkemehl, besteht, während die übrigen $^3/_4$ fast nur Wasser sind. Daraus entspringen die Versuche und Bestrebungen, Trockenkartoffeln herzustellen und zu versenden.

Vorläufig aber knüpft alles Weitere an die Rohkartoffel mit hohem Wassergehalt an. Damit verlaufen die im Prinzip klargestellten Arbeiten des Brennereibetriebes wie folgt. Zunächst stellt sich insofern eine ähnliche Aufgabe wie bei den Rüben, die auf Zucker zu verarbeiten sind, als man die harten Zellen der Kartoffel sämtlich öffnen muß, um die Stärke dem Verzuckerungsprozeß zugänglich zu machen. Dasselbe gilt von Mais usw.

Da aber Diastase am besten wirkt, wenn die Stärke verkleistert ist, so kann man nicht allein ohne Schaden kochen, sondern sogar höheren Druck anwenden. Dies ist für die Arbeit entscheidend, wie schon bei der Zubereitung der Zellulose betont wurde und hier noch weiter zu erklären ist. Setzt man wieder den Atmosphärendruck gleich demjenigen einer Quecksilbersäule von 760 mm, so hat man für Wasser folgendes. Bei 100° erzielt man durch Wasserdampf eine Atmosphäre; dann durch Überhitzung in geschlossenen Gefäßen:

Druck Atm.	Siedepunkt ° C.	Druck Atm.	Siedepunkt ° C.
1	100,00	8	170,81
2	120,60	9	175,77
3	133,91	10	180,31
4	144,00	11	184,50
5	152,22	12	188,41
6	159,22	13	192,08
7	165,34	14	195,53

Druck von etwa 3 Atmosphären führt dazu, die Zellen der Kartoffel unter Mitwirkung der Wärme vollständig zu sprengen, auch wenn vorher nicht zerkleinert wurde.

Also kann man ganze Kartoffeln in passenden Apparaten mit Hilfe von Wasser und Hitze aufschließen; dies geschieht in kurzer Zeit, wenn Druck hilft.

Hebt man ferner den Druck plötzlich auf, so tritt mit rascher Dampfentwicklung derselbe Effekt ein wie im Vakuum, nämlich Fallen der Temperatur unter 100°, und zwar um so weiter, je größer der Unterschied des Druckes ist.

Dieser Unterschied ist eventuell größer zu machen, als er durch bloße Aufhebung des Überdruckes sich ergibt; man kann sich des Kondensators bedienen, der das Vakuum herstellen half. Offenbar aber wird schon die bloße Abstellung des Druckes einen großen Erfolg der Abkühlung haben, sobald der Druck mehr als 1 Atmosphäre beträgt.

Von diesen beiden Dingen macht man Gebrauch:

1. um die Kartoffeln aufzuschließen;
2. um die breiige Masse so weit abzukühlen, daß der richtige Erfolg gesichert ist, wenn die Diastase zugesetzt wird, d. h. daß eine vollständige Überführung der Stärke in Zucker bewirkt wird.

Es handelt sich also zunächst um den Apparat, in welchem man höhere Spannung nach Belieben erzielen kann.

Dies ist in der Regel (nach Henze) ein kegelförmig gestalteter, stehender Kessel aus Eisenblech, genügend stark, um den Druck auszuhalten, mit Manometer und Sicherheitsventil versehen.

Darin tritt ein neues Bild der sogenannten Druckkessel hervor, d. h. der unter höherem Druck stehenden, in vielen Zweigen der Technik mit bestem Erfolge benutzten Apparate.

Dieser Kessel hat Mannlöcher zur Einführung der Kartoffeln oben und ein Ausblaserohr unten, welches die gedämpfte Masse in die zur Verzuckerung bestimmten Gefäße, die sogenannten Maischbottiche, führt.

Oben und unten wird Dampf durch passende Rohre, die mit Absperrventilen versehen sind, zugeführt, und zwar dämpft man bis zu 2 Atmosphären Überdruck von oben; dann schließt man dort und gibt durch die untere Leitung Druck bis zu 3 Atmosphären. Auf diese Weise verhindert man jede Verstopfung, sowohl oben wie unten. Die Öffnung der Zellen und die Verteilung der Stärke in der ganzen Masse ist eine vollständige.

Nachdem die Masse 10—15 Minuten bei diesem Druck gestanden hat, wird ausgeblasen, indem man wieder von oben Dampf zutreten läßt.

Die Fig. 158 läßt die erwähnten Einrichtungen erkennen.

Das Ausblasen muß bei dem höchsten Druck erfolgen, damit eine vollständige Zerstäubung eintritt, aber nicht schnell. Gewöhnlich bläst man 3000 kg Kartoffeln in 45—50 Minuten und erzielt eine Endtemperatur von 60° C.

In den Maischbottichen sind Kühlvorrichtungen angebracht, und man stellt so die Temperatur für die Verzuckerung richtig her.

Wie zunächst angenommen, erfolgt diese durch die Wirkung der Diastase, d. h. durch Zusatz von zerquetschtem Malz. Doch liegt es für denjenigen, der Kartoffeln verzuckern will, weniger nahe, Gersten-

malz zu benutzen, als wenn überhaupt mit Getreide gearbeitet wird. Man hat daher nicht unterlassen, auch versuchsweise mit Schwefelsäure zu verzuckern, indem man Kartoffelbrei (3 hl) in 1—2 kg Schwefelsäure, mit 3—4 l Wasser verdünnt, eintrug, nachdem die letztere zum Sieden erhitzt war. Die Verzuckerung tritt natürlich ein. Doch ist dabei kein Vorteil, weil Schwefelsäure Nebenwirkung ausübt und nachher erst wieder zu neutralisieren ist. Wenn auch letzteres sorgfältig geschieht, bleibt doch der Umstand, daß Schwefelsäure in der Wärme auf alle Bestandteile der Kartoffel, nicht bloß auf Stärkemehl, einwirkt, störend.



Fig. 158. Henzeapparat.

Der Vorzug des Malzes bleibt bestehen.

Die zweite Gruppe der Rohstoff für Alkohol wird von den zuckerhaltigen Stoffen gebildet.

Weintrauben und andere glukosereiche Früchte werden in erster Linie für Wein, Obstwein usw. benutzt. Erst wenn diese Produkte der Gärung als solche nicht genießbar sind, kommen sie als sehr geschätzte Rohstoffe der dritten Gruppe zur Verarbeitung auf Branntweine.

Was ferner die Rückstände der großen Saccharosefabrikation, insbesondere die Melasse, betrifft, so ist hinsichtlich der Verarbeitung auf Alkohol festzuhalten, daß Saccharose nicht unmittelbar gären kann, sondern erst invertiert werden muß.

Dies geschieht bei der Melasse von Zuckerrohr sehr leicht durch die saure Hefe; aus dieser Melasse sowie aus anderen Abfällen der Rohrzuckerbereitung macht man den als Rum bekannten Branntwein an allen Orten, wo die Verarbeitung von Zuckerrohr in großem Maßstabe stattfindet und Melasse entsteht: auf Kuba, Jamaika usw. Auch dabei kommt wieder in Betracht, daß die Nebenstoffe, die aus dem

Zuckerrohr stammen, angenehmer Natur sind, so daß auch der Branntwein aus Rohrzucker wohlschmeckend ist.

Von dem aus Rübenmelasse hergestellten Branntwein gilt, wie schon erwähnt, das Umgekehrte. Außerdem hat bei uns die Verarbeitung der Melasse auf Zucker und ihr Futterwert zu große Bedeutung. Auch die Versuche, den Rübensaft als solchen zu vergären, haben keinen praktischen Erfolg gehabt.

Der in der Milch enthaltene Milchzucker dient zur Herstellung eines alkoholhaltigen Getränkes, namentlich in Rußland, des »Kumys«, und zwar verstärkt man den Zuckergehalt von Stuten- oder Kuhmilch, indem man noch festen Milchzucker zufügt, und setzt dann in Gärung. Auch wird das so erhaltene alkoholhaltige Getränk destilliert, um stärkeres Produkt zu erhalten.

Die größte Wichtigkeit kommt danach den vergorenen Maischen zu, welche man durch Verzuckerung des Stärkemehls aus Kartoffeln, Getreide usw. und daran anschließende Vergärung durch Hefe erhält.

Bei diesen hat auch die Bestimmung des Alkoholgehalts besondere Ausbildung erfahren, wie nun zu erörtern ist.

Obwohl eine richtig hergestellte und vergorene Maische etwa 10 % Alkohol enthält, so kann man doch nicht erwarten, annähernd das spezifische Gewicht zu finden, welches einem Gemenge von 90 Teilen Wasser und 10 Teilen Alkohol entspricht. Dazu sind zuviel Nebenstoffe in Lösung. Das Gewicht ist in der Regel größer als dasjenige des Wassers.

Dennoch werden Ermittelungen des spezifischen Gewichts immer gemacht, und wird daraus ein ziemlich richtiger Schluß auf die Menge des vorhandenen Alkohols gezogen.

Ebenso wie man Saccharometer hat, welche zu benutzen sind, auch wenn nicht nur Saccharose in Lösung ist, gibt es Aräometer, die besonders für Alkohol hergerichtet sind. Diese Alkoholometer dienen zur Messung von Gemischen, die neben Alkohol und Wasser noch viele andere Stoffe enthalten. In diesen Fällen bestimmt man die Abnahme des spezifischen Gewichts und hat Tabellen, welche dieser Abnahme entsprechend den Alkoholgehalt für gewisse Maischen, z. B. Kartoffelmaischen, und für bestimmte Konzentrationen angeben.

Freilich hat die Abnahme des Gewichts zwei Ursachen: erstens das Verschwinden des Zuckers aus der Lösung, und zweitens das Auftreten des spezifisch leichten Alkohols. Deshalb unterscheidet man »scheinbare« und »wirkliche« Abnahme des Zuckergehalts, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle der Alkoholfaktoren und Attenuationsquotienten für die Gärung der Branntweinmaischwürzen und Bierwürzen von 6—30 % Extraktgehalt derselben.

Ursprüngliche Konzentration der Würze in Saccharometerprozenten	Alkoholfaktoren für die			Attenuationsquotienten	Wert von $\frac{c}{b}$
	scheinbare	wirkliche	Attenuationsdifferenz		
	Attenuation				
= p	= a	= b	= c	= q	
6	0,4073	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0.4148	0,5102	2,2184	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5187	2,2262	1,233	4,2918
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Für die Praxis sind diese Angaben wichtig, wenn die Maische nicht destilliert wird, also z. B. bei der Bierbereitung.

In diesem Zusammenhange ist zunächst angenommen, daß Destillation auf die Gärung folgt. Demgemäß ist hier die Alkoholbestimmung nach Destillation einer Probe der vergorenen Maische zutreffend. Zu diesem Zwecke werden 100 ccm Maische aus einem geräumigen Kolben so weit abdestilliert, daß ein als Vorlage dienendes Kölbchen von 50 ccm bis zur Marke gefüllt wird, also die Hälfte übergeht. Erfahrungsmäßig ist festgestellt, daß unter diesen Umständen aller Alkohol übergeht, wenn nebenbei viel Wasser vorhanden ist.

Die Destillation braucht also nicht sehr weit getrieben zu werden. Man kann dadurch viel Unbrauchbares, vielleicht auch Schädliches zurücklassen und das Brauchbare in verbessertem Zustande gewinnen.

Zur Bestimmung des Alkohols im Destillat ist nun nichts weiter nötig, als das ursprüngliche Volumen wiederherzustellen und dann mit geeigneten Aräometern zu messen. Man bringt also die 50 ccm durch Zusatz von destilliertem Wasser auf 100 ccm und mißt.

Erfahrungsmäßig weiß man schon ungefähr, wieviel in den meisten Fällen zu erwarten ist. Man benutzt also kleine, innerhalb geringer Grenzen geprüfte Aräometer, z. B. solche, die nur drei Grade umfassen. Diese geben zunächst Volumenprozente an; z. B. findet man in 100 l vergorener Maische 15 l Alkohol und hat dies unter Umständen auf Gewichtsprozente umzurechnen.

Für jede solche Rechnung, insbesondere auch für die Reduktion beobachteter Zahlen nach Temperaturunterschieden, gibt es Tabellen, z. B. die von der Normaleichungskommission herausgegebene: »Sammlung alkoholometrischer Reduktions- und Hilfstabellen«.

Im ganzen bestätigen alle Beobachtungen und Zahlen, daß die Gärung nie so viel Äthylalkohol entstehen läßt, wie die Gleichung:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Äthylalkohol}}{2\ C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\ CO_2}$$

verlangt.

Danach berechnen sich 51 %. In Wirklichkeit schwankt die Ausbeute stark und ist im Durchschnitt nicht viel über 40 %, wenn aller Zucker vergoren ist. Es bilden sich also erhebliche Mengen anderer Spaltungsprodukte, und die letzteren sind zum Teil auch flüchtig, sodaß sie bei der Destillation mit übergehen.

Die Destillation aber ist es, welche bei allen Betrieben dieser Art den Abschluß bildet, auch für Maischen anderer Art, als die aus Kartoffeln bereiteten.

Insofern sind die aus Gärungsbetrieben anderer Art entstehenden Maischen noch besonders zu bezeichnen.

Die edelste »Maische« ist diejenige, die durch Vergärung von Weintrauben entsteht. Diese wird nur dann destilliert, wenn sie nicht durch Klärung und Kellerbehandlung in trinkbaren Wein zu verwandeln ist.

In sehr weinreichen Ländern spielt dies immerhin eine Rolle. Während wir etwa 5 Millionen Hektoliter Wein produzieren, kommt Frankreich bis zu dem Zehnfachen, bis zu 50 Millionen Hektoliter Wein. Dabei gibt es viel Unbrauchbares; außerdem kommen die Rückstände der Weinbereitung, die sogenannten »Trester«, die noch erhebliche Mengen von Alkohol liefern können, in Betracht.

Entsprechend große Weinproduktion haben Italien und Spanien. Deshalb gibt es dort im allgemeinen viel gebrannten Wein oder Branntwein, d. h. ein aus unbrauchbarem Wein gewonnenes Destillat.

Besonders ausgebildet ist diese Destillation in dem französischen Departement de la Charente, d. h. in der Gegend von Cognac und Armagnac. An den ersteren kleinen Ort knüpft die im Auslande, so bei uns, übliche Bezeichnung an. Dort sagt man meistens korrekt: »esprit de vin«, Weingeist, oder »alcool de vin«, Weinalkohol, seltener »liqueur« und dann mit der Rücksicht, daß dieses Wort femininum ist und, ebenso wie »liquide«, ganz allgemein etwas Flüssiges bezeichnet.

Abgesehen vom Wein gibt es noch einige Maischen, welche sich unmittelbar zur Gewinnung genießbarer Destillate eignen, weil sie außer dem Äthylalkohol nur angenehm riechende und schmeckende Nebenprodukte in das Destillat liefern, so z. B. die Maischen aus gutem Korn und diejenigen aus Reis sowie die schon erwähnten aus Rohrzucker und dessen Melasse.

Für alle diese ist der Betrieb des Brennens, d. h. Destillierens, ein sehr einfacher und deshalb überall herzurichtender, sofern es sich eben um »Branntwein«, d. h. um schwache, trinkbare Produkte, handelt.

Dazu kann man sich der bekannten, einfachen Destillierapparate bedienen und weiß, daß aller Alkohol übergegangen ist, wenn man die Hälfte überdestilliert hat.

Sofern das Destillat zu schwach ist, gibt es leicht anzuwendende Mittel, es zu verstärken. Man wiederholt entweder die Destillation, oder man setzt stärkeres Destillat zu und kann jeden beliebigen Alkoholgehalt ohne Schwierigkeit herstellen, solange es sich eben nur um Branntwein, d. h. um 40- bis 60-, höchstens 70 prozentige Destillate handelt.

Die gegenseitige Anziehung von Wasser und Alkohol wirkt erst erschwerend, wenn es sich um weitere Trennung handelt, also um Herstellung von »Spiritus« und von sogenanntem Alkohol.

Dann braucht man anders hergerichtete Destillationsapparate. Diese sogenannten Kolonnenapparate haben sich im Betriebe der Spiritusindustrie entwickelt und sind von dort auf andere Betriebe, z. B. auf die Benzolgewinnung aus dem Gemenge der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers, übertragen.

Sie haben Einrichtungen, durch welche die verhältnismäßig hochsiedenden, z. B. die wäßrigen Flüssigkeiten der Hauptsache nach zurückgehalten werden, indem Spiritus überdestilliert.

Die wäßrige Flüssigkeit heißt »Phlegma« oder »Schlempe«. Darauf bezieht sich das Bild, welches Schiller gebraucht, indem er sagt:

»Wie Wein, von einem Chemikus
Durch die Retort' getrieben:
Zum Teufel ist der Spiritus,
Das Phlegma ist geblieben.«

Diese Trennung, die früher sehr mühsam war, vollzieht man jetzt in kurzer Zeit mit Hilfe von »Kolonnenapparaten«. Zuweilen werden solche Apparate kontinuierlich betrieben, indem man stets nach gewisser Zeit wieder abzudestillierende Maische zuführt und andererseits Schlempe, d. i. Phlegma, abzieht, aber nicht aufhört zu arbeiten. Dadurch spart man Wärme und erzielt gleichmäßigeren Gang.

Im übrigen hat man hier dieselben Unterschiede wie beim Zucker; es gibt:

1. Rohspiritusfabrikation und
2. Raffination des Rohspiritus.

Die erstere verarbeitet große Mengen von Maische aus Kartoffeln, Getreide usw., d. h. Flüssigkeiten mit etwa 10% Äthylalkohol. Sie arbeitet mit kontinuierlichen Apparaten und trennt von der großen Menge des Wassers, indem sie 80—90prozentigen Rohspiritus, der noch viel andere Nebenbestandteile enthält, macht.

Die Raffination hat viel geringere Massen zu bewältigen, weil die Hauptmenge des Wassers entfernt ist. Sie arbeitet mit Reinigungsmitteln und mit anders eingerichteten Kolonnenapparaten, so daß sehr reine, allen Anforderungen entsprechende Destillate erhalten werden.

Also haben wir zu betrachten:

I. Rohspiritusfabrikation.

Aus etwa zehnprozentiger Flüssigkeit Spiritus von 80—90% Alkohol regelmäßig abzudestillieren, gelingt mit einem Kolonnenapparat, der von Zeit zu Zeit mit Maische beschickt wird und nach den Grundsätzen der Rektifikation und Dephlegmation eingerichtet ist, wie folgt.

Die kalt eintretende Maische wird allmählich in dem stets warm gehaltenen Apparat angewärmt, indem sie den unteren Teil des Apparates auf einem Schlangenwege durchfließt und in dem weiten Mittelrohr emporsteigt.

Oben an diesem Rohr fließt sie über auf das System der Rektifikatoren. Dies sind acht übereinander angeordnete scheibenförmige Einsätze, welche zwar Löcher im Boden haben, so daß keine Verstopfung eintreten kann, aber so feine Löcher, daß immer Flüssigkeit darauf stehen bleibt: also durchlöcherte Schalen. Der unterste dieser Einsätze ist in der Nähe des Heizrohres und erhält die höchste Temperatur. Dort siedet also bald Alkohol und Wasser ab, um sich zum Teil in dem darüberliegenden Einsatz wieder zu verdichten.

Diese verdichtete Flüssigkeit kommt ebenfalls ins Sieden, und dies bedeutet die erste Rektifikation. Im ganzen ergeben sich nun acht Rektifikationen und dadurch schon eine bedeutende Anreicherung des abgehenden Dampfgemenges.

Da man gewöhnlich durch vier aufeinanderfolgende Destillationen von 10prozentigem Alkohol auf 80 % kommt, muß in diesem Teil des Apparats schon mindestens so viel erzielt werden.

Trotzdem geht das Dampfgemenge noch nicht zum Kühler, sondern in den als Dephlegmator eingerichteten oberen Teil des Kolonnenapparats.

Hier tritt eine sehr fein ausgebildete Dephlegmation ein, weil das Dampfgemenge genötigt wird, lange Zeit in dem mäßig erwärmten Raum zu verweilen, bevor es zum Kühlapparat gehen kann.

Es strömt auf einem Schlangenwege um ein weites Rohr, tritt oben in dieses Rohr ein und muß zunächst wieder nach unten gehen, um in eine zweite schlangenförmig hergerichtete Leitung zu gelangen, welche dann wieder nach oben und zu der Verbindung mit dem Kühler führt. Währenddessen tritt immer etwas Kühlwasser in die entsprechend hergerichtete Gegenleitung, so daß Wasser aus dem Dampfgemenge verdichtet wird und zurücktropft.

Die ganze Arbeit ist durch die Fig. 159 deutlich gemacht.

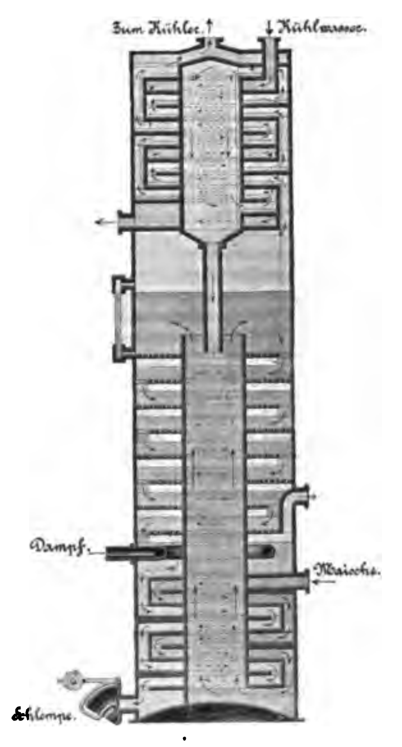


Fig. 159. Destillierapparat.

Der überdestillierende Spiritus wird dadurch brauchbar und hat große Verwendung. Die Menge der außer Wasser darin vorhandenen Nebenstoffe ist gering, so daß auch ein aus Kartoffeln in dieser Weise hergestellter Rohspiritus durch Verdünnung mit Wasser genießbar wird.

Da aber für manche Verwendungen sowohl stärkerer als auch reinerer Spiritus und Alkohol gebraucht wird, so tritt Raffination ein, d. h. Destillation in feiner hergerichteten Apparaten, bei denen man auch das Alkoholdestillat in zwei oder mehr Fraktionen zerlegt.

Die bei der Raffination erhaltenen Fraktionen sind gewöhnlich folgende:

1. Vorlauf, d. h. leicht siedende Nebenbestandteile; darunter Aldehyd, der schon bei 20,8 ° siedet;

2. Feinsprit von 93 % Äthylalkohol;
3. Sprit von 90 % Äthylalkohol;
4. Nachlauf, d. h. höher siedende Nebenstoffe, darunter »Gärungsamylalkohol«, d. h. eine Menge von Isomeren der Formel $C_5H_{12}O$, das hauptsächlich Isobutylkarbinol enthält und von 129—132° siedet.

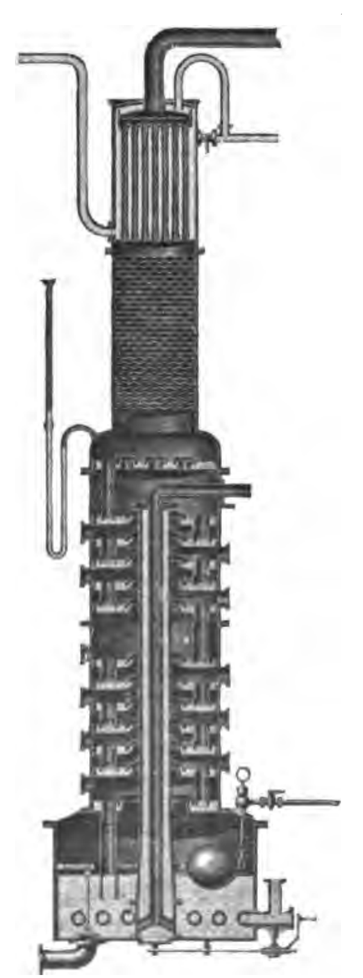


Fig. 160. Spiritusraffination.

Zur Darstellung von »Alkohol«, der mehr als 93 % enthält, ist dann von neuem zu fraktionieren.

Diese, nach denselben Prinzipien konstruierten, feineren Apparate unterscheiden sich im Betriebe dadurch von den Rohspiritusapparaten, daß sie nicht kontinuierlich arbeiten, sondern die einmalige Füllung in Verschiedenes zerlegen, »fraktionieren«. Ein Beispiel von solchen Apparaten gibt der in Fig. 160 gezeichnete.

Man hat darin zwei verschiedene Rektifikatoren und darüber einen Dephlegmator.

Der erste Rektifikator hat die bekannte Einrichtung und zwingt die Dämpfe, einen langen Schlangenweg zu machen, auf dem sie sich zwölfmal wieder verdichten und von neuem anfangen zu destillieren. Man erkennt wieder durchlöcherte Schalen, auf welchen sich das von unten kommende Destillat verdichten kann, bis es von neuem ins Sieden kommt.

Sie sind durch kurze Rohransätze verbunden, von denen Nr. 1 3, 5 usw. rechts, Nr. 2, 4, 6 usw. links stehen, so daß die Dämpfe einen langen Schlangenweg verfolgen müssen. Der zweite darüber angebrachte Rektifikator besteht aus wellenförmigen Blechscheiben, die in jedem Wellental kleine Schlitze haben, sodaß Dämpfe durchgehen können.

Diese Schlitze sind aber wieder so angebracht, daß der Durchgang

erschwert ist, also nicht direkt übereinander, sondern derart, daß die Dämpfe einen Schlangenweg beschreiben müssen.

In diesem ganzen System findet wiederholte Verdichtung und Neudestillation statt.

Endlich erfahren die davon abziehenden Dämpfe eine Dephlegmation, indem sie durch lauter dünne Röhren, die von Wasser umspült sind, abziehen.

Solcher Apparate gibt es mancherlei Arten; aber alle Einrichtungen beruhen auf den nämlichen Vorgängen, die in bestimmter Weise aufeinander folgen. Nach wiederholtem Aufkochen und Wiederverdichten, d. h. nach Rektifikation, führt man die Dämpfe zum Kühler, jedoch nicht ohne ihnen noch Gelegenheit zu geben, Wasser im Dephlegmator abzusondern.

Das alles ist auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation ausgebildet und dient nun ebenso zur Trennung anderer Gemenge, die hoch- und niedrigsiedende Gemengteile haben.

Vergebens aber sucht man auf diesen Zeichnungen das Thermometer. Es ist entweder gar nicht vorhanden oder spielt eine Nebenrolle. Die Fraktionen werden im Wesentlichen nach dem spezifischen Gewicht oder anderen Eigenschaften der Destillate gebildet. Die Temperaturgrade geben nur allgemeine Anhaltspunkte und sind schwer zu beobachten wegen der Höhe der Apparate.

Zwischen die beiden erwähnten Arbeiten — Rohspiritusdarstellung und Raffination — schaltet man gewöhnlich noch eine Filtration über Holzkohle ein. Es dient dazu eine möglichst leichte Kohle aus weichen Holzarten, Linden- oder Weidenkohle, also nicht Knochenkohle.

Die Kohle absorbiert auffallend stark und muß daher nach jedem Gebrauch zunächst ausgedämpft werden. Dabei erhält man einen sehr unreinen, bei der Fraktionierung fast nur Nebenstoffe ergebenden Sprit.

Man sieht an diesem zweiten Beispiel der Verwendung von Kohle, daß es sich durchaus nicht nur um suspendierte, die Flüssigkeit trübende, auch nicht um färbende Stoffe handelt. Die Kohle absorbiert einen erheblichen Teil des vollkommen klaren, gar keine festen Stoffe enthaltenden Destillats, und der Wert dieser Wirkung beruht nur darin, daß der Äthylalkohol weniger stark absorbiert wird, als die Nebenstoffe.

Diese auch als »Fuselöle« bezeichneten spezifisch leichten Nebenprodukte sind hauptsächlich in Wasser schwerlösliche und riechende Öle, die sich in Äther usw. lösen. Sie machen nur Bruchteile von Prozenten aus und sind dabei noch Gemische aus verschiedenartigen Stoffen.

Einige derselben kommen in allen gegorenen Maischen vor; andere wieder sind der einen oder der anderen eigentümlich. Vergleicht man z. B. Kartoffelspiritus und Weinspiritus, so ergibt sich, daß beide vielerlei enthalten und daß die Mehrzahl der Bestandteile beiden gemeinsam ist. Nachgewiesen sind in abgelagertem

Kartoffelspiritus		Weinspiritus
Isopropylalkohol	Äthylalkohol	Aceton
Buttersäureester	Wasser	Hexylalkohol
Isobutylalkohol	Glyzerin	Heptylalkohol
	Bernsteinsäure	Propionsäureester
	Aldehyd	Buttersäureester
	Essigsäureester	Caprylsäureester
	norm. Propylalkohol	Önanthäther
	norm. Butylalkohol	stickstoffhaltige Basen.
	norm. Amylalkohol	

Die in der Mitte aufgeführten, beiden gemeinsamen Stoffe überwiegen, was die Menge betrifft, ganz bedeutend. Sehr geringe Mengen der rechts und links stehenden Stoffe sind es also, welche die großen Unterschiede des Geruchs und Geschmacks ausmachen, wodurch ferner der Wert bestimmt wird.

Natürlich sind diese Produkte je nach den Rohprodukten und den Jahrgängen jedesmal etwas anders. Die Säureester bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in der Wärme etwas schneller. Deshalb verändert sich Spiritus und Branntwein beim Lagern und schneller in den Tropen als bei uns.

Diese Veränderung ist bei dem Weinspiritus eine günstige. Sie führt zu »aroma« und macht ihn derartig wertvoller, daß leicht 1 l Weinspiritus 10—20 Mk. kostet, während 1 l Kartoffelspiritus für 1 Mk. zu haben ist.

Deshalb führt man die Bildung des »aroma« absichtlich herbei:

1. durch Lagern,
2. durch Erwärmen, indem man den Kognak den Äquator passieren läßt oder auch anders anwärmt.

»Il faut, que ça se marie dans le vin« sagen die französischen Weinbauer mit Recht; denn vom Wein gilt dasselbe wie vom Weinspiritus.

Andererseits kann man mit Bezug auf Kartoffelspiritus sagen, daß gewisse Nebenbestandteile den Wert vermindern, so daß erst gereinigtes Produkt brauchbar ist. Außerdem ist von einigen Nebenbestandteilen der Branntweine im Allgemeinen zu bemerken, daß sie vorzugsweise

berauschend wirken. Deshalb ist die Verminderung des Fuselöls eine wichtige Sache, deshalb haben die Destillierapparate eine so feine Einrichtung; denn diesen fällt immer die Hauptaufgabe zu.

Zu denjenigen Stoffen, welche berauschende Wirkung haben, gehört der im Weinspiritus wie im Kartoffelspiritus nachgewiesene, überhaupt leicht durch Oxydation des Äthylalkohols entstehende Aldehyd. Auf diesen wirkt die Kohle, deren Rolle überhaupt auffallend ist, in besonderer Weise ein, weil sie auch den Sauerstoff der Luft in ihren Poren verdichtet. Sie wird dadurch ein Oxydationsmittel, führt den Aldehyd in Säure über und wirkt auch in diesem Sinne reinigend.

Die absichtlich sehr porös hergestellte Holzkohle ist also eine Kontaktsubstanz, wie fein verteiltes Platin, und hat eine starke Wirkung.

Was die sonst vorgeschlagenen »Entfuselungsmittel« betrifft, so sind dieselben zwar auf den ersten Blick sehr verschieden, aber eigentlich nur in einem bestimmten Sinne wirksam, nämlich oxydierend. Wenn man hört, daß die Elektrizität sehr wirksam sei, daß Kaliumbichromat und Schwefelsäure einerseits und Platinmohr andererseits empfohlen wird, so klingt das verschieden.

Alle drei Mittel wirken aber oxydierend. Elektrizität, insofern sich Ozon bildet; Chromsäure in gewöhnlicher Weise und Platinmohr durch Verdichtung des Sauerstoffs der Luft.

Die Oxydation bewirkt zwar keine Entfernung des Fuselöls, aber eine Veränderung gewisser Bestandteile. Zunächst geht dadurch Acetaldehyd in Essigsäure über; ferner der Isobutylalkohol in Aldehyd und Isovaleriansäure.

Diese Säuren können dann wieder Ester bilden; infolgedessen hat man nach einiger Zeit einen anderen Geruch und Geschmack.

So ist die Wirkung dieser Mittel meistens zu erklären; nur muß man nicht meinen, daß dadurch die Entfernung der Nebenbestandteile bewirkt werden könne, wenn es sich um Darstellung reinen Alkohols handelt. Entfernt werden sie nur durch Kohle oder durch Rektifikation; auch dadurch nur in begrenzter Weise.

Bemerkenswert dagegen ist, daß sich auf die Verarbeitung des durch Raffination in Kolonnenapparaten gewonnenen Vorlaufs und Nachlaufs eine besondere kleine Industrie begründet hat.

Sie hat dieselbe Bedeutung wie die Verarbeitung von Melasse und von Nebenprodukten überhaupt. Wie die Zuckerindustrie im ganzen freier wählen kann, welche Methoden zur Anwendung kommen, seit die Melasse kein Nebenprodukt mehr ist, dessen Bildung man im Betriebe ängstlich vermeidet, so ist für die ganze Spiritusindustrie von Wert, daß man den Amylalkohol und andere Nebenprodukte der Gärung

zu benutzen gelernt hat. Denn dadurch macht sich die Trennung dieser Produkte von Äthylalkohol mit Hilfe der Kolonnenapparate usw. bezahlt.

Die erwähnten Produkte zerfallen in zwei Gruppen; erstens solche, die niedriger als Äthylalkohol sieden, d. i. »Vorlauf«, und zweitens solche, die höher sieden, d. i. »Nachlauf«.

Der Vorlauf enthält ein in allgemeine Verwendung übergegangenes Produkt, den Aldehyd. Dessen Trennung macht keine Schwierigkeit, weil er sehr niedrig, schon bei 20,8° C., siedet und durch Alkalibisulfit in feste Form überzuführen ist. Er verwandelt sich bei Behandlung mit Chlorwasserstoff in Paraldehyd, und dieser dient als Schlafmittel.

Aus dieser Benutzung erklärt sich die berauschende Wirkung von Getränken, welche Aldehyd enthalten und die Notwendigkeit, den letzteren daraus zu entfernen.

Der Nachlauf enthält mehrere verwertbare Produkte, namentlich höhere Alkohole. Deren Trennung ist so gut wie unmöglich, wenn Wasser dabei ist, weil die Alkohole mit Wasser konstant siedende Gemische bilden.

Das Hauptmittel, solche Produkte einer rationellen Verarbeitung zugänglich zu machen, ist also die völlige Entziehung von Wasser. Dies geschieht durch geglühte Pottasche. Nachher lassen sich Fraktionen, die auf Amylalkohol und andere Alkohole zu verarbeiten sind, bilden. Diese riechen schon besser, als rohes Fuselöl. Sie haben zwar keine große Verwendung, aber doch genügende Benutzung für wissenschaftliche Zwecke und zur Herstellung wohlriechender Essenzen, wohlschmeckender Fruchtäther usw.

Also macht man aus dem übelriechenden Fuselöl wohlriechende Stoffe.

Das klingt wunderbar, ist aber im Vorhergehenden bereits erklärt. Wir sahen, daß alle diese riechenden Stoffe, die durch Gärung entstehen, die guten und die bösen, nahe miteinander verwandt sind. Man kann daher wohl aus unangenehm riechendem Fuselöl Gutes aussondern. Ob dies im einzelnen Falle immer richtig ausgeführt wird, ist natürlich die Frage.

Immerhin bilden diese Betriebe eine nicht zu unterschätzende Stütze der Spiritusraffinerie; insofern sie die Reinigungsarbeit bezahlt machen, insbesondere die Holzkohle.

Im ganzen ist man, zumal in Deutschland, dahin gelangt, aus Kartoffelmaischen Alkohol in großem Maßstabe herzustellen, welchem der Ursprung nicht mehr anzumerken ist, und welcher infolgedessen

für die feinsten Verwendungen nicht nur im Inlande dient, sondern einen großen Export hat.

Zum Beispiel führten wir im Jahre 1906/1907 21,56 Millionen Liter Alkohol aus.

Wenn man es fertig bringt, daß der Alkohol so gut wie frei ist von merklichen Nebenbestandteilen, wenn er nur etwas Wasser enthält, dann ist er natürlich geeignet, zur Herstellung und Verstärkung von alkoholischen Getränken zu dienen, und das ist in aller Welt ein großer Betrieb.

Besonders erfreulich ist es, daß im Inlande der Verbrauch des Alkohols zu Trinkzwecken abnimmt und die gewerbliche Benutzung steigt.

Allerdings wird bei uns viel Alkohol in anderer Form, als Bier und Wein genossen. Im allgemeinen stehen wir aber doch nicht ungünstig da. Wenn man den Gesamtalkohol berechnet, der pro Kopf der Bevölkerung durchschnittlich genossen wird, als Bieralkohol, Branntweinalkohol und Weinalkohol, so ergibt die bezügliche Zusammenstellung, welche die Jahre 1900—1903 umfaßt:

für	Frankreich . . .	21,0	Liter Gesamtalkohol
«	England. . . .	11,5	« «
«	Deutschland . .	9,66	« «

Das sind günstige Zahlen. Denn wenn wir auch die berauschende Wirkung der alkoholischen Getränke hauptsächlich den Nebenstoffen zuschreiben konnten, so bleibt doch die Wirkung des Äthylalkohols als solcher Gegenstand der Diskussion.

Dabei kommt in erster Linie das große Lösungsvermögen in Betracht. Nach dem Genusse von Alkohol entstehen also in unserem Magen andere und stärkere Lösungen, die in die Säfte übertreten, als wenn kein Alkohol vorhanden ist. Es fragt sich dann, ob wir diese Lösungen mit Nutzen in unserem Organismus verarbeiten können, oder ob sie zu störenden und betäubenden Ablagerungen im Innern Veranlassung geben.

Die Untersuchungsmethoden, die im Verkehr mit Branntwein, Spiritus und Alkohol üblich sind, haben allgemeines Interesse.

Sie dienen nicht nur dem Brennereibetriebe zu seiner eignen Kontrolle, sondern auch für die Besteuerung, Verzollung und für die Bestimmung des Wertes der Produkte.

Diese Methoden haben wesentlich zwei Aufgaben zu lösen; erstens handelt es sich darum, die Menge des im Betriebe und in Produkten vorhandenen Äthylalkohols festzustellen und zweitens, die in den Alkoholwassergemischen vorhandenen Nebenbestandteile zu beurteilen.

Zu ersterem Zwecke mißt man, wie erwähnt, mit dem Alkoholometer die relative Stärke, den Gehalt an Alkohol in Gemengen.

Es handelt sich aber außerdem darum, die absolute Menge, das Quantum des Produktes festzustellen.

Die Alkoholometer sind, da man auf Volumen (Liter) berechnet, so hergerichtet, daß sie Volumenprozente angeben.

In den bereits erwähnten Hilfstabellen findet man die Beziehung dieser Volumenprozente zu den Gewichtsprozenten.

Der Unterschied ist bedeutend. Zum Beispiel sind:

50 Volumenprozente bei 17,5° C. = 41,9 Gewichtsprozenten
96 « « 17,5° C. = 91,9 «

und es bedarf die Zahl jedesmal einer Reduktion je nach der Beobachtungstemperatur.

Da solche Reduktion bei Feststellung der absoluten Menge von neuem nötig wird, so liegt es im Wesen der Aufgabe, beide Bestimmungen zu vereinigen. Man hat also dem Zweck entsprechende Meßapparate. Diese lassen erkennen, wie es z. B. der hier gezeichnete, von Siemens konstruierte und in Deutschland für Steuerzwecke eingeführte tut, daß zwei Aufgaben zu lösen sind:

1. wie man die Menge von Flüssigkeit bestimmt, die in einem Fabrikbetriebe entsteht und gewonnen wird. Das ist eine allgemeine Aufgabe.

Zur Messung führt man die Flüssigkeit, also z. B. den Spiritus durch Meßtrommeln. Dies sind große, metallene, leicht drehbare Trommeln, die im Innern mehrere, etwa drei Abteilungen von gleichem und bekanntem Rauminhalte haben. Wenn der Rauminhalt einer jeden solchen Abteilung 33¹/₃ Liter ist, so faßt die ganze Trommel 100 Liter.

Die durch Fig. 161 erläuterte Trommel bleibt, wenn Spiritus in eine ihrer Abteilungen einfließt, in Ruhe, bis die Abteilung beinahe voll ist. Dann tritt Übergewicht an der Seite ein, welche mit einem langen, nach oben geführten Schlitz versehen ist. Die Folge davon ist Bewegung der Trommel, Verschiebung des Zuflusses von Spiritus, so daß dieser in eine andere Abteilung fließt, Vermehrung des Übergewichts und Entleerung der ersten Trommelabteilung durch den Schlitz in den umgebenden Hohlraum.

Dazu gehört noch eine Einrichtung, welche der vorhandenen Luft gestattet, zu entweichen. Man sieht daher auf der Zeichnung kleine Rohransätze, welche jede Trommelabteilung mit dem gemeinsamen Mittelraum verbinden.

Die Bewegung der Trommel wird, wenn der Spiritus weiter zufließt, eine Umdrehung; es folgen mehrere Umdrehungen, und diese

werden von einem mit der Trommelachse verbundenen Zählwerke notiert.

Außer dieser Art, Flüssigkeiten zu messen, welche vielfach Anwendung findet, ist an dem vorliegenden Apparat noch zu bemerken:

2. die Bestimmung der jeweiligen Stärke des durchfließenden Spiritus und 3. die Aufhebung des Einflusses der Temperatur.

Über dem ersterwähnten Zählwerk befindet sich ein zweites, das ebenfalls von der Trommel in Bewegung gesetzt wird.

Dieses ist außerdem noch von etwas anderem abhängig — nämlich von einem großen, in einem zylindrischen Sammelgefäß schwimmenden Alkoholometer.

Dies Alkoholometer sinkt um so tiefer, je leichter, d. h. je alkoholhaltiger der Spiritus ist. Je tiefer das Alkoholometer, desto höher steht die Spitze eines drehbar damit verbundenen Zeigers.

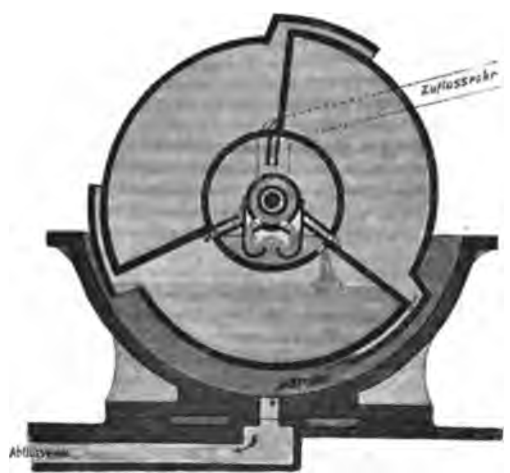


Fig. 161. Spiritusmeßapparat.

Der Zeiger ist stark in Metall gearbeitet und hält eine hebelartig wirkende Vorrichtung kürzere oder längere Zeit fest. Dadurch ist der Gang des Zählwerkes abhängig gemacht von dem jedesmaligen, natürlich wechselnden Stande des Alkoholometers. Dies ist auf der zweiten Fig. 162 deutlich.

Die Angaben des Alkoholometers werden durch diese Vorrichtung notiert. Man liest dort ab, wie viel Liter von 90 %, wie viel von 91 % usw. durch den Apparat gegangen sind. Im Ganzen bekommt man also die erforderlichen Angaben über die Menge und über die Stärke des Produktes.

Außerdem ist nun der Temperaturunterschied, welcher Korrekturen nötig macht, an diesem Apparat durch eine besondere Einrichtung ausgeglichen.

Um die Stellung des Zeigers, welcher die jedesmalige Stärke des Produktes anzeigt, unabhängig von der Temperatur zu machen, ist das Alkoholometer so hergerichtet, daß es selbst den Temperaturschwankungen

folgt, nämlich in der Wärme etwas mehr, in der Kälte weniger Flüssigkeit verdrängt.

Es besteht aus dünnem, elastischem Blech und ist vollständig luftfrei mit Äthylalkohol gefüllt.

Durch die Ausdehnung des letzteren wird der ganze Schwimmkörper in der Wärme größer, in der Kälte kleiner, und zwar nach Maßgabe derjenigen Ausdehnung, welche Äthylalkohol erfährt, also der zu messenden Flüssigkeit entsprechend. Infolgedessen sind Reduktionen nach Temperatur nicht nötig.

Natürlich sind bei der Messung mit diesem Apparat viele Einzelheiten genau zu beobachten, so daß es da, wo der Apparat amtlich eingeführt ist, wie z. B. in Deutschland, eine besondere »Meßuhrordnung« gibt. Im allgemeinen aber sieht man aus dem Angeführten, daß alle erforderlichen Bestimmungen gleichzeitig erfolgen; nicht nur die Menge des durchfließenden Spiritus, sondern auch der Gehalt dieses Spiritus an Äthylalkohol ist an dem Apparat abzulesen, unabhängig von der Temperatur.

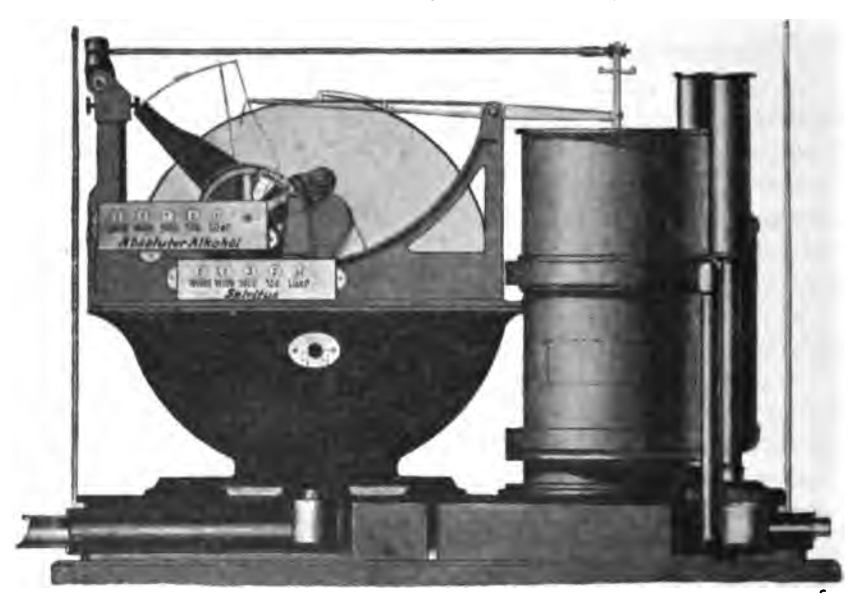


Fig. 162. Spiritusmeßapparat.

Schwieriger ist die Beurteilung der Nebenbestandteile, welche im Branntwein und Spiritus die erwähnte Rolle spielen, nämlich ihn minderwertig oder auch hochwertig machen. Für deren Bestimmung gibt es kein einfaches Verfahren, weil die Menge jedes einzelnen Bestand-

teils, des Aldehyds, Amylalkohols usw., zu gering und die Trennung sehr schwierig ist.

Die Untersuchungen, aus denen das allgemeine Ergebnis des Unterschiedes von Wein- und Kartoffelspiritus abgeleitet wurde, haben Hektoliter der betreffenden Produkte erfordert und sind sehr zeitraubend gewesen.

Auch geben sie nur ein allgemein gültiges Bild, da die Beschaffenheit eines Gärungsproduktes durch die jedesmalige Beschaffenheit der Weintrauben, der Kartoffeln usw. bedingt ist.

Hauptsächlich muß man daher die Nebenbestandteile durch den Geruch erkennen und beurteilen. Dabei gibt es kleine Hilfsmittel, z. B. das Ausäthern. Man vermischt also den zu prüfenden Spiritus mit dem gleichen Volumen Äther, setzt dann so viel Wasser zu, daß sich zwei Schichten bilden, die auch nach dem Umschütteln deutlich getrennt bleiben.

Nimmt man dann die obere Schicht ab und läßt den Äther verdunsten, so treten die Unterschiede des Geruchs, welche zwischen Branntwein aus Korn, aus Rüben, aus Wein usw. bestehen, in dem Rückstande besser hervor.

Genauer, aber schwieriger auszuführen ist die Fuselölbestimmung mit Chloroform, welche in Deutschland amtlich eingeführt ist[1]).

Ungewöhnliche Bedeutung haben die Verwendungen des Alkohols in den verschiedenen Gebrauchsformen, als Branntwein, Spiritus und sogenannter Alkohol.

In Deutschland allein werden jährlich etwa 4 Millionen Hektoliter Alkohol in der bezeichneten Weise hergestellt.

Diese dienen:

1. zur Bereitung von Getränken, und zwar nicht nur in Form von Branntwein, der zufällig dem Geschmack der Leute als solcher entspricht, sondern in Form von reinem und starkem Alkohol zur Bereitung alkoholischer Getränke, sogenannter Liköre usw., sowie zur Erhöhung des Alkoholgehalts im Bier, Wein usw., namentlich wenn diese auf weitere Strecken versendet werden sollen.

Für alle diese Zwecke wird zuerst möglichst reiner Äthylalkohol hergestellt und dann gemischt. Dafür machen wir aus geringem Rohstoff, d. h. aus Kartoffeln, mit Hilfe von Kolonnenapparaten und Kohle sogenannten Feinsprit, der auch, wie erwähnt, exportiert wird.

2. Zweitens dienen Spiritus und Alkohol als Lösungsmittel und Hilfsmittel großer Industrien, sodaß etwa $1^1/_2$ Million Hektoliter

[1]) Vgl. Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen VII, S. 17.

jährlich in dieser Weise verbraucht werden. Dies erklärt sich folgendermaßen.

Auf Grund des Lösungsvermögens für Harze und Farbstoffe dient der Spiritus zur Herstellung und Verwendung farbloser und gefärbter Lacke in weitestem Umfange.

Als Hilfsmittel bei ihren Arbeiten benutzt ihn der Tischler wie der Hutmacher und viele andere Handwerker in allgemeinen Betrieben.

Ebenso ist er ein Hilfsmittel bei Herstellung vieler Teerfarbstoffe, vieler Alkaloide, des Tannins und anderer Präparate, z. B. des Kollodiums.

Auch die ätherischen, wohlriechenden Öle der Blumen und Pflanzen sind in Spiritus löslich. Dies bedingt wieder einen allgemeinen Verbrauch des letzteren.

Dabei kommt in Betracht:

a) daß die ätherischen Öle meist Neigung haben, Wasser anzuziehen, trübe zu werden und sich zu verändern. Dies wird durch Zusatz von Alkohol aufgehoben, weil dieser selbst Wasser anzieht; die Öle bleiben klar und unverändert.

b) daß der Geruch dieser Öle durch Verdunstung des Alkohols allmählich zur Geltung kommt. Deshalb sind alkoholische Lösungen dieser Öle die gebräuchlichen Parfüms; z. B. ist Eau de Cologne eine Lösung von Neroliöl, Rosmarinöl, Orangenschalenöl usw. in Spiritus von 85 %.

Der verwendete Spiritus muß natürlich sehr rein sein, weil sonst die Fuselöle den Geruch verderben. Infolgedessen treten diese Lösungen den Likören sehr nahe, und wird Eau de Cologne in Indien, nach passender Verdünnung, viel getrunken, weil die Engländer von den Parfümerien nicht so hohen Zoll erheben wie von alkoholischen Getränken, Eau de Cologne also verhältnismäßig billig ist.

3. Der Spiritus dient für Brennzwecke, und zwar jetzt in wachsendem Umfange, weil das Spiritusglühlicht mehr und mehr als helle, die Augen nicht angreifende Beleuchtung in Aufnahme kommt. Auch gehen die Motoren auf Spiritusbenutzung über.

4. Aus Alkohol werden viele Präparate dargestellt, z. B.

Ätherarten, Jodäthyl usw.,
Chloroform und Chloral,
Knallquecksilber und Knallsilber,
Essigsäure (siehe weiter unten).

Obwohl diese Verwendungen zunächst sehr verschieden erscheinen, kann man doch mit Leichtigkeit zwei große Gruppen bilden.

Der Alkohol ist einerseits ein Genußmittel, andererseits dient er

in großem Umfange für gewerbliche, in geringerem Maße auch für wissenschaftliche Zwecke.

Der zu Genußzwecken dienende Alkohol ist in den meisten Staaten der Welt zu einem Gegenstande der Besteuerung geworden, und zwar führen allgemein als richtig anerkannte Erwägungen dazu, diese Steuer hoch zu bemessen. Zum Beispiel bringt die Spiritussteuer in Deutschland jährlich über 140 Millionen Mark.

Dadurch wird nun das Produkt in einem Maße verteuert, welches für die zweite Benutzung, für die gewerbliche, nicht paßt. Diese zweite, wichtige Benutzung würde geradezu dadurch verhindert.

Man kommt also zu der schon bei Salz erwähnten Einrichtung, d. h. man denaturiert, oder, wie der neuere Ausdruck lautet, man vergällt die erforderlichen Mengen und läßt sie dann steuerfrei in den Verkehr gehen. Die Denaturierung, d. h. die absichtliche Überführung eines Genußmittels in einen ungenießbaren Zustand macht, wie allgemein anerkannt ist, große Schwierigkeit, weil das Denaturierungsmittel einerseits unschädlich, schwer wieder zu entfernen und billig sein muß, andererseits die vielseitige Verwendung des zu denaturierenden Stoffes nicht stören darf.

Vorläufig ist in Deutschland als allgemeines Denaturierungsmittel für Spiritus eingeführt: ein Gemisch von 4 Teilen Holzgeist und 1 Teil Pyridinbasen. Es macht den Spiritus ungenießbar, wenn 3 Liter auf 100 Liter darin enthaltenen Äthylalkohols, also 3% zugesetzt werden und wenn der Mensch normalen Geschmack hat.

Nun kann man zunächst sagen, daß letzteres nicht immer zutrifft, daß denaturierter Spiritus auch wohl einmal getrunken wird. Das macht aber in dem großen Zusammenhange nicht viel aus. Die größere Schwierigkeit entspringt daraus, daß viele gewerbliche Verwendungen dadurch behindert werden.

Holzgeist enthält viele Stoffe neben Methylalkohol, z. B. Allylalkohol. Der letztere ist ebenso wie Pyridin zu manchen Reaktionen geneigt.

So ergibt sich die Notwendigkeit, für manche Verwendungen neben dem allgemeinen noch besondere Denaturierungsmittel, die nur unter Aufsicht verwendet werden dürfen, einzuführen, z. B. Essig, Terpentinöl usw., die nicht unbedingt wirken, d. h. für viele den Äthylalkohol nicht ungenießbar machen.

In Frankreich ist Holzgeist mit Benzol und Toluol allgemein im Gebrauch, in Rußland Terpentinöl; aber keines dieser Mittel entspricht allen Anforderungen.

Die Ausführungsbestimmungen, welche zu den Gesetzen, betreffend

Besteuerung des Alkohols und Steuerbefreiung desselben gehören, sind demgemäß viel umfangreicher als die bei dem Zucker erwähnten.

Sie unterliegen auch manchen Veränderungen. Z. B. ist der Verbrauch des allgemeinen Denaturierungsmittels ein so großer geworden, daß der Begriff »Pyridinbasen« erweitert werden mußte. Man kann sich nicht mehr mit den bis 140° siedenden Basen helfen, sondern muß höher siedende mit heranziehen.

Es wäre demnach recht verdienstlich, wenn jemand einen anderen Modus finden könnte, wie man Alkohol, der getrunken werden soll, im allgemeinen Verkehr unterscheidet von solchem, der nicht getrunken werden soll.

Bier.

Danach können wir von der Brennerei übergehen auf die Brauerei und auf ihre Eigentümlichkeiten.

Während bei der Darstellung von Branntwein, Spiritus und Alkohol die Destillation eine große, man kann sagen bezüglich der Reinigung die größte Rolle spielt, werden alkoholhaltige Getränke in großem Maßstabe auch ohne Destillation hergestellt.

Besonders sind dies Wein und Bier. Am meisten ausgebildet ist das Herstellungsverfahren bei dem letzteren, obwohl bei der Weinbereitung auch nicht alles so vollständig der Natur überlassen bleiben kann, wie man glaubt.

Allerdings tritt bei dem Rebensaft die Gärung von selbst ein, weil er fertige Glukose enthält, und weil die erforderlichen Hefepilze an der reifen Traube sitzen. So greift unter dem Namen »Kellerbehandlung« die Nachhilfe erst spät ein, während für Bier nicht allein Zucker aus Stärke herzustellen, sondern auch dieser Zucker durch zugesetzte Hefe zu vergären ist.

Demgemäß ist das Bier ein ohne Destillation hergestelltes Getränk, welches alle in Wasser löslichen Bestandteile der verwendeten Materialien enthält, also außer dem durch Gärung entstehenden Alkohol und anderen destillierbaren Nebenstoffen eine erhebliche Menge bei 100° nicht flüchtiger Stoffe; diese nennt man »Extrakt« oder »Extraktivstoffe«.

Obwohl daher die Prozesse der Brauerei vielfach denjenigen der Brennerei entsprechen, so verlangt doch der Umstand, daß die gegorene Maische nicht durch Destillation zerlegt, sondern als solche genossen werden soll, manche besondere Rücksicht.

Das tritt schon bei der Auswahl der Rohmaterialien hervor. Diese sind:

I. Getreide. Während man Spiritus oder Alkohol aus jedem stärke- bzw. zuckerhaltigen Material herstellen kann, eignen sich für die Bereitung von Bier nur die Getreidearten als stärkemehlhaltige Stoffe,

weil ihre stickstoffhaltigen Nebenbestandteile und die Salze dem Getränke Kraft und Geschmack geben, während die Stärke Alkohol hineinliefert. Ferner ist der Vorzug, welchen die Gerste, hordeum distichon, vor anderen Getreidearten hat, ebenso alt wie allgemein anerkannt.

Schon Tacitus hebt, indem er in seinem Werke »De situ, moribus et populis Germaniae« zur Zeit vor Christi Geburt das Getränk der Germanen beschreibt, die Gerste neben dem Getreide besonders hervor. Er sagt: »Potui (scilicet est) humor ex hordeo aut frumento, in quandam similitudinem vini corruptus.« (Als Getränk dient eine Flüssigkeit aus Gerste oder anderem Getreide, welche zu einer gewissen Ähnlichkeit mit Wein gebracht wurde.)

Die Urbanität des Römers tritt darin hervor, daß er dem germanischen Getränk, welches wahrscheinlich noch seine rauhen Seiten hatte, doch eine gewiße Ähnlichkeit mit italienischem Wein zugesteht.

Wesentlich aber ist, daß er die Gerste besonders hervorhebt. In Übereinstimmung damit wird auch das Wort »Bier« von dem altsächsischen bere, d. i. Gerste, abgeleitet.

Für den Vorzug der Gerste gibt es zwei Gründe: erstens daß sie, wie schon erwähnt, am leichtesten in gutes Malz mit zuckerbildender Diastase zu verwandeln ist, zweitens, daß die verhältnismäßig starken Hülsen der Gerstenkörner, die »Spelze«, eine vollständige Trennung des Löslichen von dem Unlöslichen, d. h. die Gewinnung einer klaren Lösung leichter machen als die dünnen Hülsen von Weizen, Reis und Mais, welche übrigens für gewisse Bierarten (Weißbier in Berlin, Maisbier in Amerika) ebenfalls dienen.

Da nun die Gerste quantitativ das Hauptmaterial ausmacht, so kommt natürlich viel auf deren Qualität an. Gute Braugerste enthält weniger Stärkemehl als Weizen, aber ziemlich viel — 9 bis 9,5 % — stickstoffhaltige, eiweißartige Stoffe und mehrere Prozente mineralischer Aschenbestandteile. Diese, die Gerstenasche, ist reich an Phosphorsäure (etwa 30 %) und Kali (etwa 17 %); außerdem sind Kieselsäure und Magnesia zu erwähnen.

Die stickstoffhaltigen, eiweißartigen Stoffe sind es, welche sich bei der Keimung verändern. Sie liefern Diastase in das Malz und tragen auch sonst dazu bei, lösliche Stoffe zu bilden.

Demgemäß ist von vornherein anzunehmen, daß ein aus Weizen hergestelltes Gärungsprodukt, verglichen mit einem solchen aus Gerste, auf die gleiche Menge Alkohol weniger Extrakt enthält. Ebenso steht es mit anderen Getreidearten.

II. Hopfen. Seit dem 14. Jahrhundert, also verhältnismäßig spät, ist der Hopfen gebräuchlich. Was man in der Bierbrauerei »Hopfen«

nennt, sind die weiblichen Blüten der Hopfenpflanze (humulus lupulus), einer perennierenden Pflanze aus der Familie der Urticeen.

Die für die Bierbrauerei wesentlichen Stoffe bleiben den Dolden der weiblichen Pflanzen nur erhalten, wenn alle männlichen Pflanzen sorgfältig ferngehalten werden [1]), also keine Befruchtung erfolgt. Daher ist wilder Hopfen nicht zu gebrauchen und wird bei der Hopfenzucht streng gesondert. Dann enthalten die weiblichen Blüten, die man allein sammelt:

1. Hopfenöl, etwa 0,8 % vom lufttrockenen Hopfen, ein gelblich gefärbtes, brennend und schwach bitter schmeckendes Öl. Es ist ein Gemenge eines Terpens mit einem sauerstoffhaltigen Öl, welches durch Oxydation an der Luft in Baldriansäure, $C_5H_{12}O_2$, übergeht und dadurch den Geruch des Hopfens ausmacht. Isoliertes Öl verharzt leicht beim Stehen an der Luft, aber nicht so in den Dolden;

2. eine Gerbsäure, in Mengen von 2—8 %, welche nicht in Gallussäure übergeht, sondern als solche erhalten bleibt;

3. ein sehr bitter schmeckendes Harz, welches in reinem Wasser kaum löslich ist, von dem Wasser, welches Salze und Gerbsäure enthält, namentlich bei Gegenwart des Hopfenöls, aber genügend aufgenommen wird und zur Haltbarkeit des Produkts nicht unwesentlich beiträgt;

4. Aschenbestandteile, namentlich Kalisalze und Phosphate.

Um die organischen Bestandteile des Hopfens unverändert zu erhalten, ist es zunächst wesentlich, den Hopfen zu trocknen; doch darf dies nur bei gelinder Wärme, etwa 40°, geschehen. Ferner ist es üblich, zu »schwefeln«, d. h. mit etwas Schwefeldioxyd, welches durch Verbrennen von Schwefel dargestellt wird, zu behandeln, um alle Verwesungsprozesse der Pflanzenstoffe zu verhindern. Endlich schützt auch starkes Zusammenpressen vor Einwirkung der Atmosphärilien.

Dagegen ist es nicht zu billigen, daß man gewisse Teile der Hopfenblüten aussondert und nur diese an Stelle des Ganzen verwendet. Solche Aussonderung ist z. B. folgende.

Unter den Schuppen der Hopfenkätzchen, die dachziegelförmig übereinanderliegen, befinden sich kleine gelbe Körnchen, Hopfenmehl oder Lupulin genannt, die man leicht absondern kann, und die wohl als solche in den Handel kommen. Sie machen höchstens 18 % des Hopfens aus. Sie bilden nach obiger Auseinandersetzung einen Teil der wesentlichen Bestandteile und sind daher ein unvollkommener Ersatz des Ganzen. Dies ist um so mehr festzuhalten,

---

[1]) Vgl. W. Siemens' Lebenserinnerungen, (Berlin 1908) 221.

als die Menge des beim Brauen verwendeten Hopfens sehr gering ist im Verhältnis zu dem Getreide, etwa 1 %.

Ebensowenig sind Hopfenextrakte zu gebrauchen, weil sie sich leicht verändern.

Außerdem ist zu achten auf

III. das Wasser. Da die wässerige Lösung als solche, nicht etwa ein Destillat derselben, als Bier genossen wird, so sind an das Wasser ziemlich dieselben Anforderungen zu stellen wie an Trinkwasser.

Obwohl bei dem Extraktionsprozesse gekocht wird, so daß Verunreinigungen organischer Art hierbei unschädlich gemacht werden, so kommt doch immer wieder frisches Wasser hinzu.

Über dessen Beschaffenheit gilt im allgemeinen folgendes. Man unterscheidet weiches und hartes Wasser in dem Sinne, daß weiches Wasser wenig, hartes dagegen viel Mineralstoffe gelöst enthält. Dies hat bei den meisten Benutzungen seinen Einfluß.

Als Maßstab für die Härte gilt der Gehalt an Kalk oder Magnesia, und zwar so, daß 1° Härte 10 mg Calciumoxyd, CaO, im Liter entspricht (1 mg Magnesia, MgO, ist äquivalent 1,4 mg Calciumoxyd, CaO).

Destilliertes Wasser enthält gar keine Mineralbestandteile. Es hat daher auch nicht den erfrischenden Geschmack, der von den letzteren herrührt: es schmeckt fade. Regenwasser ist das »weichste«; es ist so gut wie destilliert. Dann folgt Quell- und Flußwasser. Brunnenwasser dagegen ist meistens »hart«.

Hartes Wasser zersetzt verhältnismäßig viel Seife — wie dort erwähnt —, weil sich Calciumsalze bilden; es ist nicht geeignet, Hülsenfrüchte beim Kochen weich zu machen, weil die Hülsen darin verhärten. Auffallend hartes Wasser eignet sich daher auch nicht für den Betrieb der Bierbrauerei, obwohl ein mäßiger Kalkgehalt günstig auf den Geschmack wirkt.

In Zahlen ausgedrückt lauten die Anforderungen wie folgt: Ein gutes Brauereiwasser darf höchstens enthalten:

	Gramm im Liter
Organische Stoffe	0,05
Kalk im ganzen	0,18.

Dabei soll es frei sein von Stickstoffverbindungen, wie salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak, auch bei bakteriologischer Untersuchung sich wie Trinkwasser erweisen.

Damit sind die Rohstoffe bezeichnet, welche von dem Brauereiprozesse her im Bier verbleiben.

Außer dem Getreide, Hopfen und Wasser ist aber die Hefe von großem Einfluß auf die Beschaffenheit des Produktes. Dies

ergibt sich bei dem Abschnitte »Gärung« der folgenden Zusammenstellung.

Es folgen nämlich die im Betriebe der Brauerei vorzunehmenden Arbeiten.

Diese stimmen zwar im Prinzip mit den bei Brennerei besprochenen überein, insofern es sich darum handelt, Stärkemehl in Zucker zu verwandeln und diesen zu vergären. Die Arbeiten sind aber anders ausgebildet, wie schon bei der Malzbereitung deutlich zu erkennen ist.

I. Durch den Vorgang der Keimung, der erläutert wurde, bildet man Malz. Dadurch werden stickstoffhaltige Bestandteile des Getreides löslicher; sie gehen in das Bier über mit dem Erfolge, Geschmack und Nährwert zu geben.

Die Rolle des Malzes ist also im Brauereibetriebe eine doppelte. Es hat erstens den Prozeß der Verzuckerung zu bewirken und zweitens Geschmack und Nährwert zu geben.

Die natürliche Folge davon ist, daß man im Betriebe der Brauerei zwei Arten von Malz unterscheidet und verwendet.

Die Unterbrechung des Keimprozesses erfolgt, wie erwähnt, schon durch Trocknen. Einfach getrocknetes, sogenanntes »Grünmalz« verzuckert die Stärke gut; es gibt aber eine Lösung von geringer Haltbarkeit und von rohem, an Getreide erinnerndem Geschmack.

Deshalb wird das Malz für Bier teils getrocknet, teils gedarrt.

Durch Darren, d. h. durch Trocknen bei höherer Temperatur wird etwas Dextrin gebildet und dunklere Farbe hervorgerufen. Beides kann beliebig weit geführt werden.

Wenn man also ein kräftiges, dunkles Bier herstellen will, empfiehlt es sich:

1. alles Getreide in Malz zu verwandeln;
2. eine geringe Menge in Form von Grünmalz für den Zweck der Verzuckerung zu benutzen;
3. bei der Hauptmenge des Getreides den Keimungsprozeß weit gehen zu lassen und nachher stark zu darren, so daß verhältnismäßig viel lösliche Produkte gebildet werden und dunkle Farbe entsteht.

Schon dadurch kommt eine gewisse Willkür in die Sache. Man kann so oder so arbeiten. Diese Freiheit bleibt bei allen wesentlichen Arbeiten der Brauerei erhalten und führt zu der großen Verschiedenheit der Biersorten.

Zur Herstellung beider Malzarten, insbesondere des stark gedarrten, dienen sogenannte »Malzdarren«.

Diese Apparate haben zwar ein sehr verschiedenes Aussehen, sind aber im wesentlichen nach denselben Grundsätzen hergerichtet.

Das Malz liegt auf großen Platten mit siebartiger Durchlöcherung ausgebreitet und wird durch Luft — früher auch durch Rauchgase — erhitzt. Dabei findet immer allmähliche Steigerung der Temperatur statt, damit das Stärkemehl nicht verkleistert.

Die höchste Temperatur ist verschieden, je nachdem man helles oder dunkles Malz erhalten will; doch geht man auch für letzteres nur selten über 100° C.

So stark erhitztes Malz ist dann lediglich »Farbmalz«. Die verzuckernde Wirkung übt nur das schwächer gedarrte aus. Das Farbmalz aber hat den Geschmack frischen Brotes, nicht mehr den des rohen Getreides.

II. Nach der Malzbereitung folgt die nicht weniger sorgsam zu vollziehende Herstellung der zuckerhaltigen Maische. Für diese Maische ist der Name »Würze« oder »Bierwürze« gebräuchlich.

Das Malz oder die verschiedenen Sorten Malz und Getreide, die zur Anwendung kommen, werden zu diesem Zweck zermahlen, mit Wasser auf die zur Verzuckerung geeignete Temperatur gebracht und dabei die nötige Zeit gelassen.

Währenddessen wird stark durchgerührt und dann aus den Maischbottichen auf Siebe gebracht, durch welche die Treber, d. h. die ungelöst gebliebenen Stoffe, zurückgehalten werden, indem man die Lösung abzieht, den »Gerstensaft«.

Dieser enthält dann: Maltose bzw. die durch Spaltung derselben entstandene Glukose, zweitens etwas löslich gewordenes Dextrin bzw. Stärke, drittens Proteinstoffe und viertens anorganische Salze.

Der Geschmack ist süß, die Reaktion aber sauer, natürlich schwach, von Milchsäure, geringen Mengen Phosphorsäure usw.

Dazu kommt nun Hopfen, und die Würze wird gekocht:

1. um Hopfenbestandteile aufzunehmen,
2. um sie zu konzentrieren,
3. um einen Teil der Proteinstoffe, d. h. die leicht veränderlichen, zu koagulieren. Dazu wirkt die im Hopfen vorhandene Gerbsäure mit; sie fällt Nebenstoffe aus und »klärt« die Würze.

Das Kochen dauert gewöhnlich ein bis zwei, ausnahmsweise drei Stunden. Je länger man kocht, desto stärker wird die Würze und dementsprechend das Bier. Es ist also festzuhalten, daß man die Konzentration, natürlich innerhalb gewisser Grenzen, beliebig herstellen kann. Denn darin liegt der zweite Grund für die Verschiedenheit der Produkte.

Der erste Grund für diese Verschiedenheit war daraus herzuleiten, daß die Rohstoffe ungleich sind. Der zweite tritt hier hervor; es hängt

von dem Belieben ab, wie stark man die zur Gärung zu bringende Lösung durch Kochen konzentriert. Demgemäß ergibt sich eine Würze für leichtes oder schweres Bier, für diese oder jene Sorte. Da nun weitere Unterschiede durch den Verlauf der Gärung und die spätere Behandlung bedingt werden, so ist es klar, daß im ganzen sehr verschiedene Produkte entstehen können.

In allen Fällen wird die sogenannte Würze zunächst von ungelöstem Hopfen und von koaguliertem Eiweiß getrennt, indem man sie durch sogenannte »Hopfenseier« laufen läßt (Kasten aus gelochtem Blech oder Drahtsiebe).

III. Dann ist sofort und stark abzukühlen auf die für die Gärung geeignete Temperatur. Auch dabei kommen andere Rücksichten in Betracht als beim Abkühlen von Destillaten. Denn Dämpfe, die man durch Abkühlung verdichtet, enthalten keine festen Stoffe, während andere Flüssigkeiten leicht Absätze in einem Kühlrohr bewirken und diese Absätze durch ihre Veränderung ungünstigen Einfluß haben können.

So hat man schon lange gefunden, daß der Geschmack der Würze leidet, wenn man sie wie ein Destillat durch wasserumspülte Röhren leitet, und ist auf sogenannte »Kühlschiffe« übergegangen, d. h. auf große, flache Gefäße aus Holz oder Metall, die im freien Luftzuge stehen oder mit Hilfe von Eis abgekühlt werden. Aber auch Kühlschiffe sind schwer rein zu halten; in ihren Ecken und Vertiefungen setzen sich Pilze an, die in diesem Zusammenhange stören können, so daß jetzt ganz andere, eigens für solche Zwecke hergerichtete Kühlapparate im Gebrauch sind. Sie haben auch für die Maischen im Brennereibetriebe, für Milch usw. Bedeutung erlangt. Die sogenannten Liebigschen Kühler reichen also für diese Zwecke nicht aus.

Ein Beispiel solcher Apparate zur Erniedrigung der Temperatur der zu vergärenden Bierwürze liefert der nachfolgend beschriebene.

Er besteht aus vielen übereinandergestellten Kühlkörpern von dreieckigem Querschnitt. In diesen aus Kupfer oder anderem Metall hergestellten Kühlkörpern zirkuliert Kühlwasser, während die zu kühlende Flüssigkeit darüber hinfließt.

Die Wirkung wird dadurch erhöht, daß man die oberen Kühlkörper mit mäßig kaltem Wasser, die unteren aber, welche die schon weiter erkaltete Flüssigkeit überströmt, mit Eiswasser beschickt. Außerdem wird der zu kühlenden Flüssigkeit eine sehr große Oberfläche gegeben, wenn sie langsam die wellenförmige Bahn verfolgt. Auch bleibt sie dabei stets der Luft ausgesetzt und kann abdunsten.

Der ganze, aus zwei passend gebogenen Wellblechen hergestellte

Kühlapparat kann leicht und vollständig nach jedem Gebrauche gereinigt werden. Darin liegt ein großer Vorzug gegenüber Kühlschlangen.

Ferner hat man selbsttätige oder sonst leicht zu regulierende Vorrichtungen, welche den Zufluß der Maische und des Kühlwassers bedingen, wie auf der Figur 163 zu erkennen ist.

Die allgemeine Regel, die sich daraus ergibt, ist, daß man Flüssigkeiten, die feste Stoffe enthalten und Absätze veranlassen können, in anderer Weise zu kühlen hat, als Destillate. Das gilt auch für Milch usw.

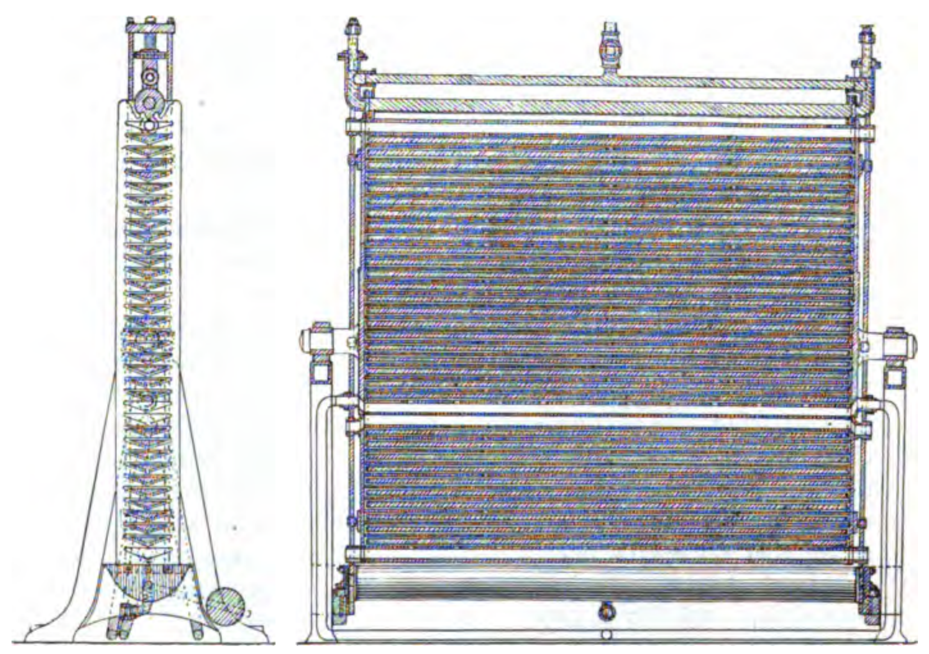


Fig. 163. Kühlapparat.

Die abgekühlte Würze ist nun zu vergären; dabei tritt eine bestimmte Verminderung des spezifischen Gewichtes ein.

Als normale Produkte gelten bei uns die bayrischen Biere, in England das Ale; bei beiden gilt für die Stärke der Würze ungefähr dasselbe, aber doch nicht ganz.

Die Würze für bayrisches Bier zeigt:

	Spezifisches Gewicht
normalerweise	1,055—1,062,
die Würze für Ale	1,062—1,066.

Die ersteren Gewichte entsprechen einem Gehalt an Extrakt von 13—15 %, die englischen einem Gehalt von mindestens 15 %. Von

diesen normalen Verhältnissen gibt es Abweichungen nach unten und oben, welche beliebig herzustellen sind beim Einkochen und natürlich für den Alkohol- und den Extraktgehalt der Biere maßgebend sind.

Denn durch richtige Leitung des Gärungsprozesses stellt man ein bestimmtes Verhältnis der spezifischen Gewichte der Würze und des fertigen Bieres her. Dies ist:

$$1 + a : 1 + \frac{a}{3},$$

also z. B. 1,06 : 1,02.

IV. Daraus ergibt sich schon, daß der Prozeß der Gärung nicht nur in messender Weise beobachtet, sondern an einem bestimmten Punkte unterbrochen wird.

Was die Einleitung der Gärung betrifft, so tritt diese von selbst ein, wenn man die Würze bei mittlerer Temperatur stehen läßt, so daß die Hefesporen der Luft zur Geltung kommen.

Diese Selbstgärung führt zu säuerlich, nach Milchsäure schmeckenden Erzeugnissen, wie sie z. B. in Belgien unter dem Namen »Faro« und »Lambic« bekannt sind, aber wenig Liebhaber finden.

Das Gewöhnliche ist Einleitung der Gärung durch Zusatz von Hefe.

Dabei kann man noch weiter gehen und die Mitwirkung von Sporen, die in der Luft enthalten sind, ganz auszuschließen suchen. Das hat schon L. Pasteur getan, indem er besondere, gegen die Luft abgeschlossene Gärbottiche einrichtete. Diese sind mit Kohlensäure, die sich bei der Gärung immer wieder entwickelt, gefüllt und durch Wasser abgesperrt, so daß die Gase während des Verlaufes der Gärung austreten, aber keine Luft zutritt. Auch die Hefe ist in dem sogenannten Pasteurschen Kolben vor den Sporen der Luft geschützt, wie die nachstehende Figur 164 zeigt.

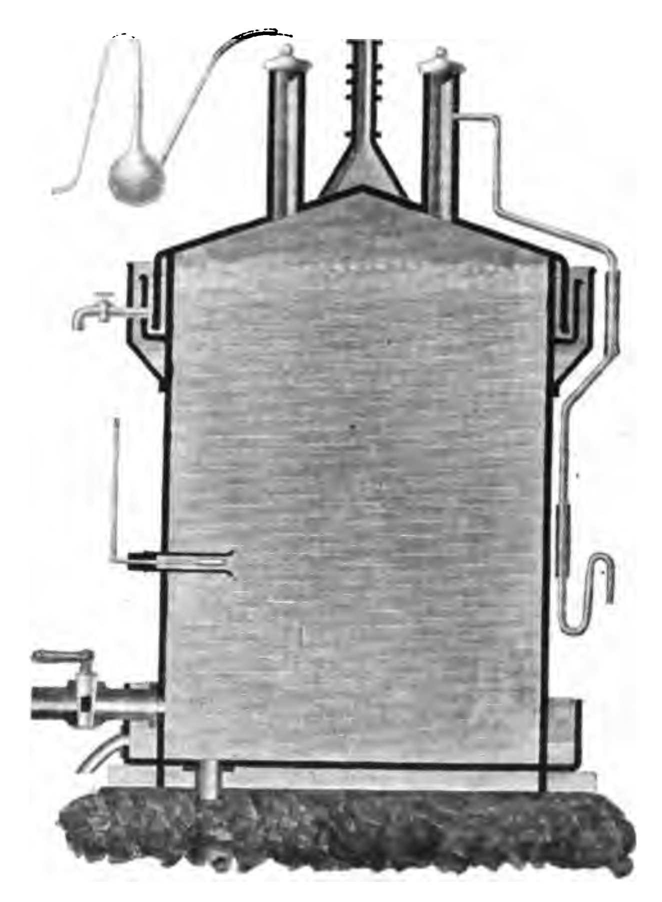
Das gebogene Rohr an der linken Seite ist durch einen Asbestpfropfen so verschlossen, daß die Kohlensäure von innen austreten, aber keine Keime von außen eintreten können. Die Zuführung der Hefe erfolgt durch das auf der rechten Seite angebrachte, dann wieder durch Glasstab und Gummischlauch verschlossene Rohr.

Die Einrichtung des Gärbottichs ist eine Besonderheit geblieben. Einzelne Brauer glauben allerdings besondere Erfolge zu erzielen, indem sie nur sterile Bierwürze verwenden, nur sterile Luft zur Berührung zulassen und alle Metalle bei den Gefäßen usw. vermeiden.

Im allgemeinen wird aber die Reinhaltung der Luft in den Gärräumen, wie sie durch eine kräftige Ventilation zu erzielen ist, als genügend angesehen.

Anders steht es mit der Isolierung der Hefe. Man weiß, daß un-

gleiche oder wilde Hefe lauter Unregelmäßigkeiten veranlaßt, züchtet daher reine Hefe auf Nährgelatine oder läßt sie züchten; man untersucht die Kulturen mikroskopisch und hütet sich peinlich vor Unregelmäßigkeiten der Beschaffenheit. Im allgemeinen entsteht natürlich ziemlich die gleiche Hefe immer wieder im Betriebe und wird wieder benutzt.



Figur 164. Gärapparat.

Aber auch bei Hefe, welche vorwiegend aus Saccharomyces cerevisiae besteht — vollständig fehlen andere Gärungserreger nie —, ist immer noch der Unterschied von Ober- und Unterhefe vorhanden.

Oberhefe ist die leichte, an der Oberfläche der gärenden Flüssigkeit sich abscheidende Pilzmasse; sie entsteht vorwiegend bei rascher Gärung und höherer Temperatur, wie sie denn auch wieder rasche Gärung in neuer Würze hervorruft: »Obergärung«.

Unterhefe scheidet sich als schwerere Masse, langsamer entstehend, am Boden ab; sie ruft dementsprechend wieder langsamere Gärung hervor: »Untergärung«.

Die Oberhefe ist der wesentlichste Bestandteil des in der Bäckerei angewendeten Sauerteigs, welcher das Brot bzw. den Teig »aufgehen« macht. Sie findet in der Brauerei nur für einzelne, wenig haltbare Biere Anwendung, z. B. für das mit Weizen hergestellte Berliner »Weißbier«.

Die Unterhefe dagegen dient für die langsamer hergestellten und haltbareren Gärungsprodukte, als deren Muster das bayrische Lagerbier anzusehen ist.

Zu den Eigentümlichkeiten des Brauereibetriebes gehört, daß man die Gärung niemals in den Gärbottichen zu Ende gehen läßt, sondern vor Abschluß der Gärung auf Fässer bzw. Flaschen zieht. Man teilt ab in Hauptgärung, Nachgärung und stille, unmerkliche Gärung. Bei den beiden ersten wird merklich Hefe gebildet, welche abzusondern ist. Bei der letzten ist die Hefebildung kaum mehr merklich; doch wird noch Zucker zersetzt, also auch Kohlensäure gebildet, welche das Schäumen des fertigen Getränkes veranlaßt und insofern zur Haltbarkeit beiträgt, als sie das Eindringen der Luft in das Getränk verhindert.

Die erste, die Hauptgärung, dauert 10—14 Tage, und es ist wünschenswert, während dieses langsamen Verlaufes sowohl die Entstehung von Alkohol als die Abnahme des Zuckers quantitativ kontrollieren zu können. Dies geschieht durch Saccharometer.

Eine vergärende Würze, welche z. B. 15° Saccharometer zeigt, fällt innerhalb einiger Tage auf etwa 8,5°. Diese Abnahme von 6,5° bedeudet aber nicht einfach die Menge von Zucker, die verschwindet, weil zugleich der Alkohol gebildet ist, welcher das spezifische Gewicht der Flüssigkeit erniedrigt.

Deshalb bedarf man besonderer, erfahrungsgemäß festgestellter Tabellen, welche den Wert dieser »Attenuation« näher angeben. Wenn also eine Würze von 15° eine sogenannte »Attenuation« um 6,5° erfährt, berechnen sich z. B. 3,4 % Alkohol und 6,5 % Extrakt. Für Würzen von 14 oder 13° sind die Ergebnisse bei gleicher Attenuation andere.

Das ist der Sinn der im Brauereibetriebe vielfach gebrauchten Tabellen, auf welche hier nur kurz hinzuweisen ist.

Natürlich kann man außerdem den Alkoholgehalt durch Abdestilieren einer Probe feststellen, wie bei Spiritus gezeigt wurde.

Obwohl nun, wie erwähnt, die Darstellung ziemlich verschieden

geleitet werden kann, arbeitet man jetzt meistens auf das gleiche Ergebnis hin.

Also hat man folgende Normalwerte für fertiges Bier:

Spezifisches Gewicht	1,016—1,02
Alkohol	3,5—3,6 %
Extrakt	6 %
davon Zucker	1 %
Kohlensäure	0,2—0,3 %

In dem Extrakt sind außer unvergorenem Zucker und Dextrin etwa 0,6 % stickstoffhaltige Proteinkörper vorhanden, sowie mineralische Stoffe (Aschenbestandteile), unter welchen Kali und Phosphorsäure überwiegen.

Von einem Getränk dieser Zusammensetzung gilt mit Recht der Spruch:

»Genieß im edlen Gerstensaft
Des Weines Geist, des Brotes Kraft.«

Von Deutschland, wo die Herstellung nun wohl 2000 Jahre alt ist, ausgehend, hat sich das Produkt verbreitet; man kann sagen, es hat die ganze zivilisierte Welt erobert.

Es bedarf, nach seiner ganzen Natur, des Schutzes gegen die Atmosphäre, wie er in den Behältern durch die entwickelte Kohlensäure und jetzt meistens auch in den Leitungen durch besonders zugeleitete Kohlensäure gegeben wird.

In diesem Zusammenhange hat sich also der starke Verbrauch flüssiger Kohlensäure entwickelt, der z. B. in Berlin jährlich etwa 1 kg Kohlensäure pro Kopf der Einwohner beträgt.

Da normal zusammengesetztes Bier Zucker enthält, gerät es natürlich in saure Gärung, wenn die Luft zutritt und die darin enthaltenen Keime Milchsäure usw. bilden. Damit verbindet sich dann übermäßiges Schäumen, weil Kohlensäure neu gebildet wird; auch können die in normalem Produkt enthaltenen Karbonate Kohlensäure gebunden haben, und werden dann die Bikarbonate durch Milchsäure leicht zersetzt.

Obwohl nun im allgemeinen Deutschland auf dem Gebiete der Brauerei führend ist, bestehen innerhalb Deutschlands bemerkenswerte Unterschiede, und es steht ein einzelner Staat, nämlich Bayern, ganz hervorragend da.

Den Grund dafür hat man oft in natürlichen und örtlichen Verhältnissen gesucht. Es ist aber zunächst zweifellos, daß man in Berlin die Hauptmaterialien, nämlich Malz, Hopfen und Hefe, ebensogut beschaffen bzw. herstellen kann wie in Bayern. Das einzige also,

was den Unterschied bedingen könnte, ist das Wasser, wie man schon mehrmals angenommen hat.

Wie erwähnt, verschwinden aber viele Unterschiede beim Kochen, und die Wasserverhältnisse sind in Bayern ebenso wie bei uns. Man benutzt Brunnen- oder Leitungswasser verschiedener Art. Gutes Wasser kann also wohl in einzelnen Fällen die Vorzüge der Produkte einer Brauerei bedingen, aber man kann nicht annehmen, daß ganz Bayern gegenüber dem ganzen übrigen Deutschland in dieser Beziehung so bedeutend besser gestellt ist.

Der Unterschied ist somit in etwas anderem zu suchen, nämlich in den gesetzlichen Bestimmungen, deren Einfluß auf die Entwicklung eines solchen Gewerbes schon beim Zucker hervorgehoben wurde und überhaupt nicht zu bezweifeln ist.

Bayern hat seine Bierproduktion für wichtig genug gehalten, um sich das Recht besonderer Gesetzgebung, auch bei Gründung des Deutschen Reiches im Jahre 1871, vorzubehalten, und hat schon lange (1868) folgendes bestimmt [1]):

1. Die Brausteuer wird vom Malze erhoben, und zwar nach dem Maße (pro Hektoliter).
2. Es ist verboten, zur Bereitung von Bier statt des Malzes Stoffe irgendwelcher Art als Zusatz oder Ersatz zu verwenden.
3. Zur Erzeugung braunen Bieres darf nur aus Gerste bereitetes Malz verwendet werden.

Diese strengen Vorschriften, welche in Bayern seit 40 Jahren in Geltung sind, haben dort schon lange bewirkt, daß Malz in der Weise bereitet und verwendet wird, wie es oben als zweckmäßig angegeben wurde.

Man läßt stark keimen und darrt stark, um dunkle Farbe und guten Geschmack zu erzielen — durch die Hauptmenge —, während man nebenbei Grünmalz für die Verzuckerung nur in der geringen dafür erforderlichen Menge benutzt.

In Norddeutschland dagegen ist »Zusatz oder Ersatz« bis zum Jahre 1906 in viel zu weitem Umfange beliebt gewesen.

Bis dahin durfte man nicht allein ungemalztes Getreide und Grünmalz zur Verzuckerung, sondern noch bedenklichere Surrogate verwenden.

Diese Surrogate bestehen aus nicht kristallisierten, unzuverlässigen Glukosen oder Sirupen. Im besten Falle sind es harte und gelbliche oder flüssige und klare Präparate, oft aber auch dunkel aussehende, sehr unreine Produkte, die wohl Glukose oder andere Zuckerarten, aber viele und un-

[1]) Vgl. C. J. Lintner, Bierbrauerei, (Berlin 1910) 593.

bestimmte Nebenstoffe enthalten. Sie können in einem so verwickelten Vorgange, wie der Gärungsprozeß ist, unerwünschte Folgen haben, und es schadet unter allen Umständen dem Rufe eines Gewerbes und seiner Produkte, wenn man weiß, daß die Verwendung mangelhafter Rohstoffe dabei nicht ausgeschlossen ist, selbst wenn jeder einzelne sagt: »Ich mache davon keinen Gebrauch.«

Erst durch das Reichsgesetz vom 3. Juni 1906 hat man demgegenüber bei uns im wesentlichen dieselbe Stellung eingenommen wie in Bayern. Daß aber auch jetzt bei uns noch nicht völlig auf die Verwendung von Surrogaten verzichtet wird, geht aus den Verhandlungen über die »Steuerfreiheit des Brauzuckers«, die noch im Jahre 1909 gepflogen wurden, hervor.

Essigsäure.

An den Alkohol schließt sich nach dem früher entwickelten Programm die Essigsäure an.

Eine der Formen, in welchen diese Säure allgemein im Verkehr ist, der sogenannte Essig, hat insofern vieles mit dem Trinkbranntwein gemein, als auch der Essig zwei Hauptbestandteile hat: Essigsäure und Wasser; daneben aber weniger bestimmte Nebenbestandteile, welche auf Geruch und Geschmack von Einfluß sind, daher für die gewöhnliche Benutzung als Speiseessig Wert haben.

Insofern ist auch hier der Ursprung nicht gleichgültig, und die Nebenbestandteile spielen eine Rolle. Aber der Hauptstoff ist auch dabei die Essigsäure, $C_2H_4O_2$; deren wesentliche

A. Eigenschaften sind folgende. Die Säure ist unter den organischen Säuren ausgezeichnet durch ihre deutliche Reaktion auf Pflanzenfarben sowie auf die Geschmacksorgane. Der Geschmack ist aber nicht nur sauer, sondern erfrischend.

Sie hat bei 16° C das spezifische Gewicht von 1,0635, erstarrt gleich unter dieser Temperatur und siedet bei 119°.

Essigsäure zieht Wasser an. Beim Vermischen mit Wasser tritt Kontraktion ein, die sich durch Zunahme des spezifischen Gewichtes zu erkennen gibt. Diese Zunahme geht bis zu 1,0735 bei 80 %. Infolgedessen gibt das spezifische Gewicht der Gemische von Wasser und Essigsäure nicht immer den richtigen Maßstab für das Verhältnis. Zum Beispiel zeigt

100 prozentige Essigsäure sowie 55 Essigsäure und 45 Wasser	1,0635 spez. Gewicht bei 16° C,
77 « « 23 - sowie 80 « « 20 -	1,0735 « « « 16° «

Zuverlässig ist aber die Bestimmung durch Titrieren. Es tritt also keine solche Schwierigkeit ein, wie bei Alkohol, wo man auf das spezifische Gewicht angewiesen bleibt und deshalb die empirisch festgestellten Tabellen benutzen muß.

Essigsäure löst viele neutrale Stoffe, z. B. ätherische Öle, neutrale Farbstoffe, Gelatine und Eiweiß. Da dieses Lösungsvermögen oft durch den Wassergehalt aufgehoben wird, so kann man auch dadurch die Stärke prüfen. Zum Beispiel ist Zitronenöl löslich in 100 prozentiger Essigsäure, schon schwer löslich in 96 prozentiger usw.

Essigsäure bildet sich aus Alkohol durch Oxydation an der Luft, besser durch Hilfe von Platinmohr, der als Kontaktsubstanz wirkt. Ferner begünstigen gewisse Pilze, namentlich Mykoderma aceti, diesen Vorgang, wie bei «Darstellung» näher anzugeben ist.

B. Vorkommen. Die Essigsäure ist verbreitet, weil sie auch bei der Verwesung entsteht. Aber kein natürliches Vorkommen ist zu benutzen.

C. Die Darstellung gründet sich erstens auf Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten und zweitens auf trockene Destillation der Zellulose.

I. J. W. Döbereiner in Jena war es, der die oxydierende Eigenschaft des Platinschwammes (durch Glühen aus Platinsalzen abgeschiedenen Platins) und die noch höhere des Platinmohrs (durch Reduktion anders abgeschiedenen Platins) entdeckte. Seitdem ist Platinasbest dazu gekommen. Alle verdichten den Sauerstoff der Luft so stark, daß Wasserstoff zu Wasser verbrennt (Döbereiners Feuerzeug) und daß Alkohol bald oxydiert wird.

Für den letzteren Vorgang ist eine Temperatur von 33° die beste. Man erwärmt daher ein Gehäuse, in welchem Platinmohr auf flachen Schalen, so daß viel Oberfläche bleibt, angebracht ist, und läßt Alkoholdämpfe eintreten oder Alkohol im Gehäuse verdunsten, während zugleich die nötige Luft zutritt. Die Essigsäure verdichtet sich an den Wänden des Apparates, fließt nieder und wird unten gesammelt. Der abziehenden Luft ist natürlich auch Essigsäure beigemengt, welche dieser zu entziehen ist.

Mit einem Apparat von 10 cbm Inhalt und 17 kg Platinmohr kann man täglich 150 l Alkohol verarbeiten.

Doch entsteht zunächst immer Aldehyd und da dieser bei 21° siedet, liegt darin die Quelle großer Verluste.

Ebenso geht die Bildung von Essigsäure durch Mitwirkung gewisser Pilze, namentlich des im rohen Essig stets vorhandenen Mykoderma aceti, leicht vonstatten. Dabei kommt wieder ein Enzym, die

Alkohol-Oxydase, zur Wirkung und es tritt eine gewisse Analogie mit den Vorgängen bei der Gärung zu Tage. Doch sind auch hierbei die Bedingungen derartig, daß leicht Verluste eintreten und der Vorgang viel Zeit in Anspruch nimmt.

Diese Bedingungen sind folgende:

1. Die alkoholische Flüssigkeit ist verdünnt anzuwenden, mit etwa 10 % Alkohol. Es eignen sich daher am besten die aus Gärungsvorgängen unmittelbar hervorgehenden Flüssigkeiten, z. B. Traubenwein oder Obstwein, Bier, Branntwein usw. Natürlich entstehen wieder entsprechend schwache Essigarten, die ein verschiedenes Aroma haben: Weinessig, Bieressig usw.

2. Die Temperatur soll nicht unter 12° C sein, aber auch nicht über 36° C steigen.

3. Luft oder Sauerstoff ist zuzuführen und mit der Flüssigkeit in innige Berührung zu bringen. Theoretisch sind 300 kg Luft erforderlich, um 100 kg Alkohol zu oxydieren, weil 300 kg Luft 69 kg Sauerstoff enthalten.

Diese Bedingungen sind wenig danach angetan, große Mengen starker Essigsäure entstehen zu lassen. Aber es bleibt dabei die Eigentümlichkeit des Rohstoffes, z. B. dessen aromatischer Geruch und Geschmack, erhalten.

Vergorene, wenig alkoholhaltige Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs sind es mithin, welche zur Essigfabrikation benutzt werden, und zwar in folgender Weise.

Man benutzt Türme, welche im Inneren so hergerichtet sind, daß der Flüssigkeit viel Oberfläche gegeben wird, und läßt die alkoholische Flüssigkeit, welche rohen Essig und damit »Bakterium aceti« enthält, langsam und wiederholt niederfließen, während Luft entgegenströmt bzw. durchgesaugt wird.

Das Ergebnis ist ein sehr geringes, aber für »Speiseessig« genügendes. Denn der Tafel- und Speiseessig enthält nur wenige Prozente, in der Regel 6—7 % Essigsäure.

Da nun die Versendung so schwacher wässeriger Lösungen nicht lohnend ist, so ist es schon für diese Zwecke gebräuchlich, stärkeren Essig, sogenannte Essigessenz oder Essigsprit, zu versenden und diese vor dem Gebrauch zu verdünnen.

Daneben hat sich aber die Darstellung starker Essigsäure aus anderer Quelle entwickelt und es ist leicht, diese bei der Verdünnung auch für Speisezwecke zu aromatisieren. Deshalb verliert die Oxydation ihre Bedeutung, und tritt die Essigsäurebildung in den Vordergrund bei der

II. Destillation des Holzes.

Das Holz enthält Zellulose ($C_6H_{10}O_5$) und Wasser als Hauptstoffen. Daneben sind Salze und organische, sogenannte inkrustierende Stoffe in geringer Menge vorhanden, welche bei der Zersetzung durch Hitze nicht viel Einfluß haben.

Beim Erhitzen entsteht als Hauptprodukt die »Holzkohle«. Sie hat für Spiritusraffination und noch mehr für Hüttenbetriebe solche Bedeutung, daß sie noch vielfach ohne Benutzung der flüchtigen Produkte hergestellt wird.

Von den letzteren hat zuerst der Holzteer als konservierender Anstrich usw. Anwendung gefunden und dann die schwerer zu verdichtenden Produkte Essigsäure, Methylalkohol und Aceton. Da diese aber mehr und mehr verlangt werden, ist die Destillation des Holzes mit guten Kondensationsvorrichtungen allgemeiner geworden. Es hat sich dann gezeigt, daß auch so noch erhebliche Mengen gasförmiger Produkte entweichen, welche meistens zur Heizung der Retorten benutzt werden.

Im ganzen verläuft der Zersetzungsprozeß wie folgt. Schon bei Erhitzung auf 100—130° kommt Destillat; dies ist aber hauptsächlich Wasser. Zwischen 150 und 280° geht die Hauptmenge von Essigsäure, Methylalkohol und Aceton ins Destillat, und über 300° destilliert vorwiegend Teer.

Was die Gase betrifft, so geht anfangs Kohlensäure fort; dann aber kommen brennbare Gase, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff. Das flüssige Destillat trennt sich also von selbst in zwei Schichten: die wässrige, den sogenannten rohen Holzessig, und den Teer, der ölig ist.

Der rohe Holzessig enthält neben viel Wasser etwa 10% Essigsäure, 1—2% Methylalkohol und 0,1—0,5% Aceton. Demgemäß folgt unter A die Darstellung und unter B die Verarbeitung des Holzessigs mit Rücksicht auf darin vorhandene Produkte, namentlich die Essigsäure.

A. Bei der Darstellung des Rohproduktes ist natürlich die Rücksicht auf die Beschaffenheit der Kohle von Einfluß auf die Einrichtung der Apparate.

Um gute, d. h. poröse Holzkohlen zu erhalten, muß man die flüchtigen Produkte schnell entfernen; sonst bilden sich Absätze von Teer auf der Kohle, und sie verliert die Wirkung. Die schnelle Entfernung bewirkt man am einfachsten dadurch, daß man die brennbaren Gase anzündet und zur Feuerung benutzt. Sollen aber dazwischen leicht siedende Produkte, wie Methylalkohol, vom Siedepunkt 66° kondensiert werden, so muß eine wirksame Kühlung vorhanden sein.

Schematisch ist dies in der Zeichnung jedes einfachen Apparates angedeutet. Man hat mehrere Kondensationsgefäße hintereinander; in dem ersten soll sich hauptsächlich der Teer absetzen, d. h. brenzliche, harzartige Stoffe, kreosotartige Verbindungen, wie Brenzkatechin usw., während die Essigsäure, der Methylalkohol und Wasser durch ein Verbindungsrohr weitergehen und endlich die Gase ins Feuer treten.

Bei besseren Apparaten ist neben der Kondensationsvorrichtung die Retorte dem Betriebe mehr angepaßt. Man führt das Holz von

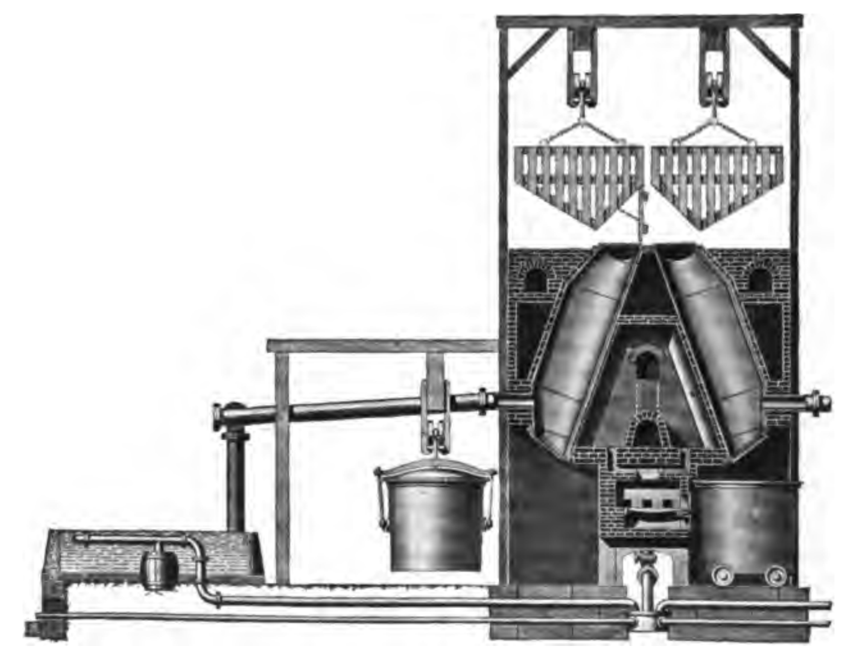


Fig. 165. Holzdestillation.

oben zu, die Kohle nach unten ab. Die Art der Kühlung und die Kondensation der verschiedenen Produkte der trockenen Destillation ist nach Belieben einzurichten und auf der Figur 165 nur angedeutet.

Als charakteristisch erkennt man wieder die Leitung der Gase. Sie verbrennen in der Feuerung und bewirken dadurch die schnelle Entziehung der kondensierbaren Produkte.

Natürlich ist die Trennung des Teers nie vollständig, so daß der Holzessig zunächst einen deutlichen Geruch und Geschmack nach Teer hat.

Vergleicht man ihn mit Weinessig, so ist der Unterschied zunächst nicht weniger groß wie derjenige von Kartoffelspiritus und Weinspiritus.

Auch hier hat man aber gelernt, die Unterschiede auszugleichen. Ganz einfach ist die Sache nicht, wie sich aus folgendem ergibt.

Der »Holzessig« enthält nicht nur Methylalkohol und Aceton neben Essigsäure, sondern auch die Homologen der letzteren. Man bewirkt also

B. die Verarbeitung des Holzessigs durch Bildung eines zur Reinigung geeigneten Salzes der Essigsäure.

Zunächst wird das Calciumsalz hergestellt, jedoch so, daß Methylalkohol und Aceton dabei nicht verloren gehen. Namentlich Aceton ist nur in geringer Menge vorhanden.

Der rohe Holzessig enthält etwa 8—14 % Säuren und 4—6 % Methylalkohol, aber nur 0,2 % Aceton.

Von den Salzen der Essigsäure kommt für einzelne Zwecke dasjenige des Eisens in Betracht, weil Ferroacetat durch die stark reduzierenden Nebenstoffe des Holzessigs vor Oxydation geschützt wird und als Beize in der Färberei geschätzt wird[1]).

Hauptsächlich aber macht man Kalksalz, um daraus die Essigsäure wieder abzuscheiden. Dazu destilliert man von neuem und leitet das Destillat in Kalkmilch, so daß Essigsäure und ihre Homologen gebunden werden, welche dann zu trennen sind. Dabei gehen Methylalkohol und Aceton weiter und werden besonders verdichtet.

Das erhaltene Gemenge von rohen Calciumsalzen verwandelt man durch Umsetzung mit Natriumsulfat unter Abscheidung von Gips in lösliches Natriumsalz. Das Natriumacetat hat ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen, so daß die Salze der anderen, im Holzessig vorhandenen Säuren, nämlich der Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Kapronsäure, ziemlich vollständig durch Kristallisation beseitigt werden.

Das so erhaltene Natriumacetat, $NaC_2H_8O_2$, schließt jedoch neutrale, empyreumatische Stoffe ein und wird im trockenen Zustande so weit erhitzt, daß diese verkohlen, ohne daß das Salz selbst zersetzt wird.

Es erscheint dann sehr einfach, aus dem reinen Acetat die Säure abzudestillieren, nachdem man eine stärkere Mineralsäure zugesetzt hat. Da aber die sogenannte reine Essigsäure, wie schon erwähnt, als Speiseessig verwendet wird, kommt dabei noch einiges in Betracht. Die gewöhnlich benutzten Mineralsäuren, Schwefelsäure und Salzsäure, enthalten häufig Arsenverbindungen und liefern daher arsenhaltiges Destillat, wenn man mit organischen Stoffen erhitzt.

Die Arsenfreiheit, welche demnach zu verlangen ist, findet man

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1908 365.

leichter bei Schwefelsäure als bei Salzsäure. Zersetzt man aber das Acetat durch Schwefelsäure im molekularen Verhältnis, so tritt ein anderer Übelstand ein. Die Gleichung:

$$H_2SO_4 + 2\,NaC_2H_3O_2 = Na_2SO_4 + 2\,C_2H_4O_2$$

Schwefelsäure Natriumacetat Natriumsulfat Essigsäure

führt zu festem Natriumsulfat, selbst wenn zunächst Wasser zugegen ist. Denn man muß, um alle Essigsäure abzudestillieren, auf 120° erhitzen. Dann findet aber in der trocken werdenden Masse unfehlbar Zersetzung statt; Schweldioxyd und andere mitübergehende Produkte geben der Essigsäure einen so unangenehmen Geruch und Geschmack, daß sie für viele Zwecke und in erster Linie für Genußzwecke unbrauchbar ist.

Diesem Übelstande ist in einfacher Weise abzuhelfen, nämlich durch Herstellung eines anderen Verhältnisses, entsprechend der Gleichung:

$$2\,H_2SO_4 + 3\,NaC_2H_3O_2 = NaHSO_4 + Na_2SO_4 + 3\,C_2H_4O_2$$

Schwefelsäure Natriumacetat saures Natriumsulfat Natriumsulfat Essigsäure.

Das entstehende saure Sulfat bleibt in der Hitze flüssig; die Zersetzungserscheinungen bleiben aus.

Natürlich wird nun in Kolonnenapparaten weiter getrennt, wenn es sich um besonders starke Essigsäure handelt; denn diese geht aus dem ersten Betriebe noch nicht hervor, weil man immer mit Wasser ansetzt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Essigsäure viele Metalle angreift. Diejenigen Teile, welche das Destillat abführen, die Kühlschlangen, sind also aus Ton oder aus Silber.

Kurz, dieser scheinbar ganz einfache Vorgang liefert einen sprechenden Beleg für den allgemeinen Grundsatz, der in der Einleitung aufgestellt wurde. Die Anforderungen, welche in der Technik an die Reinheit eines Produkts gestellt werden, hängen von seiner Verwendung ab.

Essigsäure, die für Speisezwecke zu benutzen ist, muß frei sein von Arsen und von Metallen; sie darf keine unangenehm riechenden und schmeckenden Stoffe enthalten. Das gleiche gilt aber durchaus nicht für jede Sorte von Essigsäure. Denn die im ganzen bedeutenden

III. Verwendungen der Essigsäure sind folgende.

1. Tafelessig. Dafür behält die Darstellung aus alkoholischen Flüssigkeiten den erwähnten Vorzug, aber auch die bezeichneten Schattenseiten. Deshalb tritt schon hier die Essigsäure aus Holzessig stark in Wettbewerb.
2. Konservierung (Früchte usw.);
3. Beize in der Färberei und Druckerei, bedingt durch das Lösungsvermögen für Farbstoffe;

4. Herstellung von Acetaten, z. B. Kupferacetat (Grünspan), Bleiacetat (Bleiessig) — welches letztere besonders zur Fabrikation von Bleiweiß dient —, Ferroacetat usw.

Aus dem Prozesse der trockenen Destillation des Holzes gehen außer der Holzkohle und dem Essig noch mehrere Produkte, die technische Verwendung gefunden haben, hervor. Er gewinnt daher ständig an Bedeutung.

Von den genannten Produkten sind folgende kurz zu kennzeichnen.

Der Methylalkohol, CH_4O, auch Holzgeist genannt, siedet bei 66° C und geht mit Chlorcalcium eine kristallisierte Verbindung, $CaCl_2 + 4\,CH_4O$, ein. Diese ist von dem beigemengten Aceton durch Erhitzen zu befreien und nach dem Entfernen des Acetons durch Wasser wieder zu zerlegen. Mit Luft über glühende Kupferspäne geleitet, geht der Alkohol in den Formaldehyd, CH_2O, über, welcher in wässeriger Lösung als Formalin, Formol usw. für Desinfektion, als fester Paraformaldehyd in der Farbstoffabrikation Verwendung findet.

Die Darstellung des Methylalkohols gründet sich, unter Mitbenutzung des Verhaltens gegen Chlorcalcium, auf Destillation in Kolonnenapparaten. Reiner Methylalkohol darf mit Jod und Natronlauge kein Jodoform geben.

Die Verwendung der besseren Präparate findet in der Farbstoffindustrie für Methylanilin usw. statt. Der rohe Holzgeist dient zum Denaturieren von Spiritus wegen der riechenden Nebenstoffe, die er enthält, insbesondere wegen des Allylalkohols.

Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, siedet bei 56,5°. Es liefert mit Jod und Natronlauge Jodoform. Sein Vorkommen in den Destillationsprodukten des Holzes ist ein geringes und führt sich auf die Überhitzung der Essigsäure zurück. Denn Aceton entsteht reichlich durch Destillation von Acetaten:

$$\underset{\text{Calciumacetat}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} = \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Aceton.}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3}$$

Dies ist daher die ausgebildete und besser lohnende Art der Darstellung, während die Verarbeitung des rohen Holzgeistes nicht genügende Mengen liefert, obwohl sie immer mit benutzt wird.

Dieser Prozeß verläuft bei 400° C in gußeisernen Kesseln, die mit starkem Rührwerk versehen sind. Das Rohdestillat wird mit Wasser gewaschen, mit Kaliumpermanganat von leicht oxydierbaren Beimengungen befreit und durch Destillation in Kolonnenapparaten gereinigt. Die Prüfung beruht auf der Bildung von Jodoform.

Die Verwendung ist dadurch eine große geworden, daß es zum Gelatinieren der Zellulosenitrate, also bei der Darstellung von rauchlosen Pulversorten dient.

Danach kann man sagen, daß die Oxydation des Äthylalkohols zwar zuerst den Weg gewiesen hat, auf dem man zu Essigsäure kommt, daß sie aber jetzt nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Sie hat nur Wert, insofern die Essigsäure zu Genußzwecken benutzt werden soll, und auch da tritt das Produkt aus Holz mit in Wettbewerb, da es sehr rein hergestellt werden kann.

Wenn aber diese Verwendung von Alkohol auch ganz in Wegfall käme, so würden die Alkoholpräparate nichtsdestoweniger eine große Rolle spielen. Es lohnt sich also, darüber einiges zu sagen, um so mehr, als dadurch die Benutzung von Bestandteilen der »Fuselöle« klarer wird.

Der Äthylalkohol und Alkohole im allgemeinen werden zur Herstellung von »Äthern« benutzt, denen als Bestandteilen vieler Blumendüfte eine hervorragende Bedeutung zukommt.

Man unterscheidet zwischen einfachen, gemischten und zusammengesetzten Äthern. Bei der Bildung der »einfachen« Äther tritt aus zwei Molekülen des Alkohols ein Molekül Wasser aus:

$$2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH - H_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$$

Äthylalkohol — Wasser — Äthyläther.

Vollzieht sich der Prozeß der Wasserentziehung zwischen zwei verschiedenen Alkoholen, so erfolgt eine Kondensation zu »gemischten« Äthern:

$$C_2H_5 \cdot OH + C_5H_{11} \cdot OH - H_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11}$$

Äthylalkohol — Amylalkohol — Wasser — Äthylamyläther

Ester oder »zusammengesetzte« Äther endlich sind das Resultat der Wechselwirkung zwischen je einem Molekül eines Alkohols und einer Säure:

$$C_2H_5 \cdot OH + CH_3 \cdot CO\,OH - H_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$$

Äthylalkohol — Essigsäure — Wasser — Essigäther

$$C_2H_5 \cdot OH + HO \cdot SO_2 \cdot OH - H_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$$

Äthylalkohol — Schwefelsäure — Wasser — Schwefelsäuremonoäthyläther (Äthylschwefelsäure).

Die Äther besitzen im allgemeinen einen erfrischenden, nervenstärkenden Geruch und Geschmack und werden deshalb in ausgiebigster Weise zu Parfümeriezwecken, in der Likörfabrikation usw. verwendet. Dem Speichel gegenüber erweisen sie sich beständig. Dies hat seine Bedeutung, da sonst der Genuß vieler zusammengesetzter Äther unangenehme Reaktionen hervorrufen würde. So entsteht beispielsweise aus dem widerlich riechenden Amylalkohol des Fuselöls und der Buttersäure der ranzigen Butter der Buttersäureamyläther, welcher nach Aprikosen schmeckt, aber keineswegs an seine Komponenten erinnert, was wohl der Fall sein würde, wenn die Enzyme des Speichels ihn zerlegten.

Insbesondere bilden die Äther der höheren Fettsäuren wegen ihres aromatischen Geruches und Geschmackes einen bedeutenden Handelsartikel unter der Bezeichnung »Fruchtäther«.

Da gibt es Ananas-, Apfel- und viele andere Äther, die für Limonaden, Bonbons usw. benutzt werden und meistens einen aus dem Fuselöl der Kartoffel stammenden Bestandteil enthalten. Dies ist nicht weiter wunderbar, nachdem gezeigt wurde, wie nahe verwandt das hochgeschätzte Bukett des Kognaks mit den riechenden Stoffen des Fuselöls ist, und wie die Verarbeitung des letzeren ausgebildet wurde.

Auch der einfachste, zuerst genannte Äther hat viel Verwendung und kann daher als Beispiel dienen.

Der Äthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, auch schlechthin »Äther« oder »Schwefeläther« genannt, ist eine bei 35° siedende, leicht bewegliche, aber schwere Dämpfe bildende Flüssigkeit.

Diese schweren Dämpfe sind leicht entzündlich und bilden stark explodierende Gemenge mit der Luft, so daß für den Betrieb und die fabrikatorische Verwendung von Äther besondere Vorschriften gelten.

Zum Beispiel sind Explosionen vorgekommen, deren Entstehung man auf elektrische Funken zurückführen mußte, und zwar auf die Reibungselektrizität, welche entsteht, wenn Äther in schneller Bewegung über Metall hingeht. Deshalb sind alle Metallapparate, die in Betracht kommen, bei solchen Betrieben gehörig zu erden und überhaupt viele Vorsichtsmaßregeln geboten.

Von dem flüssigen Äther ist noch zu bemerken, daß er sich in 12 Teilen Wasser auflöst, während 35 Teile des Äthers selbst 1 Teil Wasser aufzunehmen vermögen. Er besitzt einen erfrischenden, ihm eigentümlichen Geruch, erzeugt jedoch in größeren Mengen eingeatmet Gefühllosigkeit und in der Folge Bewußtlosigkeit. Er ist also ein Anästhetikum.

Zur Darstellung des Äthyläthers verwendet man Schwefelsäure. Andere als Reaktionsvermittler vorgeschlagene Substanzen, z. B. Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$, welche Nebenreaktionen ausschließen soll, scheinen sich in dem Fabrikbetriebe nicht eingebürgert zu haben. Bei der zunächst erfolgenden Vermischung von 3 Teilen fuselfreien Alkohols mit 2 Teilen 66grädiger Schwefelsäure bildet sich die oben schon erwähnte Äthylschwefelsäure. Wird diese dann auf 130—140° C erhitzt und unter weiterem Zusatz von Äthylalkohol auf dieser Temperatur erhalten, so entweicht der Äthyläther unter steter Rückbildung der Schwefelsäure. Der Prozeß spielt sich wie folgt ab:

$$C_2H_5 \cdot OH + OH \cdot SO_2 \cdot OH - H_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$$
Äthylalkohol — Schwefelsäure — Wasser — Äthylschwefelsäure

$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 + C_2H_5 \cdot OH =$$
Äthylschwefelsäure — Äthylalkohol

$$HO \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$$
Schwefelsäure — Äthyläther

Da die Schwefelsäure immer wieder neu gebildet wird, so genügt im Prinzip eine gegebene Menge, um unbeschränkte Mengen von Alkohol in Äther überzuführen. Tatsächlich werden auch im Großbetriebe bei stetigem Einlaufe der nötigen Alkoholmengen in die zu Anfang mit 15 kg Schwefelsäure und 10 kg Äthylalkohol beschickte Blase innerhalb 24 Stunden mit Leichtigkeit 240 kg Äther erzeugt.

Eine Unterbrechung erfolgt erst nach einer längeren Betriebsperiode, weil Nebenreaktionen, die mit einer Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd verbunden sind und die Abscheidung kohleartiger Massen in der Blase hervorrufen, nicht gänzlich zu vermeiden sind.

Der aus der Blase kommende, in Kühlschlangen verdichtete Rohäther wird durch Rektifikation über Natronlauge und Holzkohle von Schwefeldioxyd und Spuren empyreumatischer Substanzen, gleichzeitig auch von dem mitgerissenen, der Reaktion entgangenen Alkohol befreit.

Dadurch ist das Muster für ähnliche Arbeitsweisen gegeben. Ebenso wird nämlich verfahren, wenn gemischte oder zusammengesetzte Äther hergestellt werden sollen, mit dem Unterschiede, daß zur Erzeugung der gemischten Äther ein Gemenge zweier verschiedener Alkohole und zur Bereitung der zusammengesetzten Äther der betreffende Alkohol gemeinschaftlich mit dem wasserfreien Salz der organischen Säure der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen wird.

Im letzteren Falle erfolgt z. B. die Bildung des Essigäthers nach folgenden Gleichungen:

$$C_2H_5 \cdot OH + HO \cdot SO_3H - H_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H$$
Äthylalkohol — Schwefelsäure — Wasser — Äthylschwefelsäure

$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H = CH_3 \cdot COONa =$$
Äthylschwefelsäure — Natriumacetat

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 = NaO \cdot SO_3H$$
Essigäther — Natriumhydrosulfat.

Die Herstellung von zusammengesetzten Äthern oder Estern führt namentlich zu denjenigen Produkten, welche in alkoholischen Getränken, im Essig und in Parfümerien das »Aroma« ausmachen.

Dies sind also die hauptsächlichsten Verwendungen. Auch der gewöhnliche Äther dient zur Herstellung der verbreitetsten Parfümerien, z. B. der »Eau de Cologne«. Dazu kommt die Benutzung für

Kollodium und Zelloidin sowie diejenige für medizinische und für wissenschaftliche Zwecke, so daß wir nicht nur inländischen Verbrauch, sondern auch erhebliche Ausfuhr haben.

Das Kapitel Stärkemehl, Zucker, Alkohol und Essigsäure ist abgeschlossen. Wir sind dabei, und zwar bei der Essigsäure, von neuem auf den Vorgang der trockenen Destillation, d. h. der Destillation aus Stoffen, welche als solche nicht destillieren, geführt und erinnern uns nun, daß dieser Vorgang schon bei der Darstellung von Kohlenwasserstoffen zu erwähnen war. Fette, Holz und Braunkohle wurden benutzt, d. h. Stoffe, welche für sich nicht destillieren. Sie lieferten Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren usw., welche destillierbar sind und dadurch gewonnen werden.

Dieser Vorgang der trockenen Destillation hat außerdem große Bedeutung, wenn wir einen bisher nicht benutzten Rohstoff dazu heranziehen, nämlich die

Steinkohle.

Die Steinkohlen spielen schon als solche eine außerordentlich große Rolle, weil sie das Hauptmittel sind, Wärme, Licht und Kraft zu erzeugen. Außerdem kommen viele Produkte aus Steinkohle in Betracht. Ihre Zahl und Mannigfaltigkeit erscheint geradezu wunderbar, solange man die Kohle als etwas Gegebenes hinnimmt und als etwas dem Element Kohlenstoff Ähnliches ansieht.

Das Wunderbare vermindert sich, wenn man die Art der Entstehung der Kohle und ihre Zusammensetzung näher ins Auge faßt. Denn die Entstehung weist auf eine unübersehbare Menge der verschiedensten Rohstoffe hin, welche zur Bildung der Kohle beigetragen haben. Ganze Urwälder mit ihrem Bestande an riechenden Stoffen und mit ihrer bunten Farbenpracht sind verschlungen worden, um die Steinkohlenlager zu bilden. Da nun diese Bildung sehr langsam erfolgt ist und durchaus nicht bis zum Element Kohlenstoff geführt hat, sondern zu »Kohlen«, welche in manchen Fällen nur 70 % Kohlenstoff, daneben Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und beigemengte Schwefelverbindungen enthalten, ist es zunächst nicht wunderbar, daß so zusammengesetzte Produkte, daß die Reste der Zerstörung ganzer Welten von Pflanzen bei der trockenen Destillation eine große Zahl verschiedenartiger Derivate liefern.

Man kann ferner eine Art von Wiedergeburt darin erkennen, daß schließlich Farbstoffe und Riechstoffe von einem Rohstoff abzuleiten sind, dessen Entstehungsgeschichte auf Ähnliches hinweist. »Ex flammis renascor« lautet der alte Spruch, der auch auf diese Wiedergeburt paßt, obwohl natürlich nicht gerade das Zerstörte wieder entsteht, sondern Ähnliches.

Wenn nun das Ganze in dieser Beleuchtung immer weniger wunderbar erscheint, so verliert es doch nicht an Bedeutung. Im Gegenteil: die Wichtigkeit der Sache wächst, je mehr man sich damit beschäftigt. Wir wollen daher zusammenstellen, was mit diesem Rohstoff zusammenhängt. Dabei wird zunächst klarzumachen sein, was die Steinkohle nach ihrer Entstehung und Zusammensetzung eigentlich ist, wo sie vorkommt, und in welchem Umfange sie benutzt wird.

Dann werden zwei große Kapitel folgen:

I. Herstellung der nach heute üblichen Verfahren ziemlich verschieden ausfallender Leucht- und Heizgase. Diese führen sich in erster Linie auf Steinkohlen und auf daraus erhaltenen Koks zurück. Doch kommen auch andere Rohstoffe dabei in Betracht. Sie sind die großen Quellen von Licht, Wärme und Kraft.

II. Außerdem finden wir im Zusammenhange mit der Steinkohle Produkte, die aus dem Steinkohlenteer entstehen; es sind Kohlenwasserstoffe usw., die weiterführen zu Farbstoffen und anderen Produkten.

Wir beginnen also mit der näheren Bezeichnung des Rohstoffes, um den es sich handelt.

Die Steinkohle ist im wesentlichen ein Veränderungsprodukt der Zellulose. Diese letztere ist der Hauptbestandteil von Holz und der Hauptbestandteil anderer Teile der Pflanzen überhaupt.

Die Steinkohle teilt diesen, ihren Ursprung mit dem Torf, mit der Braunkohle und dem Anthrazit.

Also ist es eine Reihe von Naturprodukten, welche diese Veränderung der Zellulose erläutert. Die ersten derselben lassen den Ursprung noch leicht erkennen. Im Torf sind die Reste von Pflanzenteilen noch enthalten, und die Braunkohle zeigt häufig die Struktur des Holzes in unverkennbarer Weise.

In der Steinkohle verschwinden diese Kennzeichen, während andere auftreten. Deutlich erkennt man auf den angrenzenden Gesteinen, namentlich auf Schiefer, die Abdrücke der Pflanzen, welche den Rohstoff für die Bildung der Steinkohlenlager ausmachten.

Der Vorgang, der zur Bildung aller dieser Umwandlungsprodukte der Zellulose geführt hat, ist im allgemeinen so aufzufassen, daß Gase

und Dämpfe — insbesondere Methan, Kohlensäure und Wasserdampf — abgespalten werden. Er hat also Ähnlichkeit mit dem Vorgange bei der Destillation von Holz, namentlich mit dem ersten Abschnitt dieses Vorgangs.

Man kann ihn durch eine Gleichung veranschaulichen, obwohl diese nur ungefähr zutrifft:

$$\underset{\text{Zellulose}}{3\,C_6H_{10}O_5} = \underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Torf (annähernd).}}{C_{15}H_{16}O_6}$$

Sie führt von der Zellulose zu einer Substanz, welche die Zusammensetzung des Torfes hat, soweit man dies in Zahlen überhaupt angeben kann.

Nimmt man nun an, daß zunächst Wasser und Kohlensäure abgespalten werden, dann aber Kohlensäure und Methan, so sieht man, daß schon bei der Torfbildung ein Abschnitt eintreten muß, in welchem Sumpfgas, d. h. Methan, deutlich erkennbar wird, und wie die Sache dann weitergeht.

Wie die Tabelle zeigt, ist dieser Vorgang beim Torf am wenigsten fortgeschritten, bei der Anthrazitbildung am meisten. Die Steinkohle steht dazwischen und enthält immer noch erhebliche Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

		C	H	O	N-Verbindungen und S-haltige Asche
Zellulose $C_6H_{10}O_5$		44,44	6,17	49,39	—
Holz	in runden Mittelzahlen	49	6	45	wenig
Torf		59	6	35	über 1 %
Braunkohle		63	5	32	über 1 %
Steinkohle		86	5	9	über 1 %
Anthrazit		93	4	3	wenig

Im ganzen läßt die Tabelle erkennen, daß bei der Bildung dieser festen Produkte aus Zellulose die Menge des Wasserstoffes am wenigsten verändert wird; auffallend ist die Zunahme von Kohlenstoff und die Abnahme von Sauerstoff in den angegebenen Mittelzahlen. Natürlich können auch diese Zahlen nur ein allgemeines Bild von der Sache geben.

Starke Abweichungen von dieser mittleren Zusammensetzung treten namentlich bei dem Kohlenstoff hervor. Man findet in verschiedenartigen Steinkohlen 68 – 90 % Kohlenstoff, während Wasserstoff und Sauerstoff zusammengerechnet 10 – 32 % ausmachen und der Wasserstoff weniger bedeutende Schwankung zeigt.

Außerdem ist Stickstoff ein regelmäßiger Bestandteil der Steinkohle. Obwohl sie hauptsächlich ein mittelbarer Abkömmling der Zellulose ist, so war es eben nicht nur Zellulose, die dem Veränderungsprozeß unterworfen wurde. Ganze Wälder sind es gewesen, welche durch solche Veränderung die Steinkohle lieferten. Natürlich haben also die stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzen entsprechende Verbindungen zurückgelassen.

Ebenso sind andere Nebenstoffe der Steinkohle zu erklären, namentlich der Schwefel, der meistens in der Form von Schwefeleisen vorkommt und aus Erde stammt. Beide, Stickstoff und Schwefel, sind quantitativ gering; aber sie üben wichtigen Einfluß aus. Infolge des Gehalts der Kohle an diesen beiden Elementen finden wir Stickstoff- und Schwefelverbindungen in den Produkten der trockenen Destillation, sogar solche, die großen Wert haben, und andere, die eine Reinigung nötig machen.

Der Gehalt an Schwefel hat noch eine besondere Folge: er macht die Steinkohle unter Umständen selbstentzündlich. Das feinverteilte Schwefeleisen oxydiert sich, und wenn dabei keine Gelegenheit zum Austausch der Temperatur geboten ist, kann Erglühen der Schicht und selbst Entzündung der Kohle eintreten.

Deshalb beobachtet man bei Kohlenlagern, namentlich in den Gasanstalten, die Temperatur im Innern der abgelagerten Massen. Man findet nicht selten eine solche Erhöhung der Temperatur, daß man die Schicht umschaufeln oder ausbreiten muß, um die Abkühlung herbeizuführen.

Deshalb erfordert das Verladen von Steinkohlen auf Schiffe besondere Vorsicht. Auch erklären sich Grubenbrände aus solchem Vorgange.

Damit ist die Zusammensetzung der Steinkohle bezeichnet.

Was den Vorgang ihrer Bildung betrifft, so sind drei Umstände von Bedeutung gewesen: Hitze, Druck der auflagernden Schichten bzw. der in abgeschlossenen Räumen entwickelten Gase und die Länge der Zeit.

Die letztere wird von Geologen sehr hoch geschätzt, z. B. auf 2 260 000 Jahre.

Dementsprechend haben unzählige Pflanzengenerationen dazu gehört, um unsere Steinkohlenlager zu bilden. Ein Hochwald, der 25 Jahre zu seiner Entstehung gebraucht hat, bildet eine Steinkohlenschicht von etwa 1 cm Dicke, und wir kennen Flöze (z. B. bei Aveyron in Frankreich) von 30 m = 3000 cm Stärke.

Man kann also nicht daran denken, Bildungsprozesse dieser Art von neuem zu erleben oder irgendwie künstlich nachzuahmen.

Da nun vorläufig der ganze Maschinenbetrieb und damit die heutige Technik an Steinkohle gebunden ist, da die Destillationsprodukte der Steinkohlen die Grundlage großer Industrien bilden, im ganzen also unsere Kultur aufs innigste mit der Steinkohle zusammenhängt, gewinnt der Bestand an diesem unersetzlichen Kapital ein ganz besonderes Interesse.

Es handelt sich also um das

Vorkommen von Steinkohle auf unserer Erde und die Bedingungen seiner Benutzung.

Steinkohlenlager finden sich in verschiedenen Teilen der Erde und in verschiedenen Schichten vom Devon bis Wälderton, namentlich aber in der eigens sogenannten Steinkohlenformation. Die Zahl der größeren und bauwürdigen Lager, die bisher bekannt geworden sind und auf ihre Stärke geschätzt werden können, ist beschränkt.

Bei uns in Deutschland liegen darüber sehr genaue Ermittlungen vor und die Sache steht wie folgt.

Wir haben vier große Lager, die in verschiedenen Teilen des Reichs liegen und alle sehr ergiebig sind:

1. das Pfälzer oder Saarbecken, bei Saarbrücken, Saarlouis usw.;
2. das Ruhrbecken, bei Essen und Bochum bzw. Aachen-Stolberg;
3. das schlesische Becken, bei Waldenburg usw.;
4. das sächsische Becken, bei Zwickau und Plauen.

Dazu kommen mehrere kleinere Vorkommen in Thüringen, Bayern und Baden.

Im ganzen berechnet sich der Bestand in Deutschland auf viele Milliarden von Tonnen.

Dem steht aber ein sehr bedeutender Verbrauch gegenüber. In Preußen wurden im Jahre 1910 etwa 140000000 t Kohlen gefördert.

Im ganzen ist die deutsche Förderung so groß, daß wir nur noch etwa 300 Jahre mit reichlichem und gut zugänglichem Bestande an Kohlen rechnen können.

Wesentlich ist dabei, daß wir bis auf weiteres auf eigenen Füßen stehen. Dies ist nicht ohne Kampf gelungen. England treibt mit seinen Kohlenschätzen einen so weitgehenden Handel, daß man dort eine wesentlich frühere Erschöpfung der Lager voraussieht als bei uns.

Es dringt auch in unsere Küstenstriche mit seinen Kohlen ein, weil die Wasserfracht billiger ist als die Beförderung auf der Eisenbahn. Da wir aber auch Kohlen ausführen, so bleibt es richtig, daß unsere Förderung dem eigenen Bedarf vollkommen genügt.

Was die Verhältnisse anderer Staaten Europas betrifft, so liegen nicht überall so genaue Ermittlungen des Bestandes vor, wie bei uns.

Doch weiß man, daß England bedeutend reicher an Kohlen ist als Deutschland, während Frankreich, Österreich, Belgien usw. zurückstehen und über Rußland keine genauen Kenntnisse vorhanden sind.

Am reichsten an Kohlen sind, soviel man bisher weiß, die Vereinigten Staaten von Nordamerika, und Bedeutendes erwartet man von den Kohlenschätzen Chinas.

Die Gesamtförderung fossiler Kohlen (Steinkohlen und Braunkohlen) auf der ganzen Erde betrug schon im Jahre 1900 770000000 t, so daß man die Warnung vor Verschwendung der Steinkohlen für berechtigt erklären muß. Denn dieses Kapital ist in keiner denkbaren Weise zu ersetzen, während wir doch die Zeit berechnen können, in der es aufgebraucht wird.

Nach einigen Jahrhunderten muß in Europa eine große Knappheit an Steinkohlen eintreten, wenn der Verbrauch in derselben Weise fortgeht wie jetzt.

Was nun die Art dieses Verbrauchs betrifft, so handelt es sich namentlich um Erzeugung von Wärme. Der große Betrieb ist Heizung von Dampfkesseln und Öfen aller Art.

Die Menge von Wärme, die wir durch Verbrennen von Steinkohle erzeugen, ist so groß, daß man den Ersatz nur in einer ganz anderen Quelle suchen kann, nämlich in der Sonne. Die Wärme, welche uns die Sonne im Laufe eines Jahres zusendet, wäre groß genug, um allen Bedürfnissen zu genügen, wenn wir sie aufspeichern und nach Belieben benutzen könnten.

Da wir nun die bewegende Kraft der Flüsse aufspeichern, um sie in Form von Elektrizität zu benutzen, da wir schon »Wärmespeicher« von allerdings beschränkter Anwendbarkeit für die Gasfeuerung im Gebrauch haben, so kann man auch an Akkumulatoren für diejenige Wärme denken, welche die Sonne, namentlich den Äquatorialgegenden, in so reichem Maße zusendet. Jedenfalls ist ein anderer Ersatz für die jetzt durch Steinkohle erzeugten Wärme schwerer zu denken.

Abgesehen davon, braucht man die Steinkohle zur Herstellung von Produkten, die für Licht und Kraft wesentlich sind, aber auch sonst vielseitige Benutzung haben. Sie sind Gegenstand der weiteren Betrachtung.

Wenn man die Steinkohle stark erhitzt und die Produkte der dann eintretenden trockenen Destillation in geeigneten Gefäßen sammelt, so erhält man im ganzen v i e r Produkte von hohem Wert:

I. festen Rückstand, Koks,
II. wässerige Flüssigkeit,
III. teerartige, ölige Flüssigkeit,
IV. Gas.

Dadurch ist das allgemeine Bild des Vorgangs, der sich mit Holz in entsprechender Art vollziehen ließ und in ähnlichen Fällen stets so verläuft, gegeben.

Weiteren, aber noch lange nicht vollständigen Aufschluß darüber gibt die Tabelle S. 744 und 745, und zwar ist angenommen, daß zu der Destillation sogenannte »Gaskohlen«, d. h. zur Bereitung von Leuchtgas geeignete Kohlen benutzt wurden.

Da die Steinkohlen, wie oben erwähnt, starke Abweichung in ihrer Zusammensetzung zeigen, folgt notwendig, daß für jeden Zweck besonders geeignete Kohlen auszuwählen sind. Es fragt sich also: Was sind für Gasbereitung geeignete Kohlen? Darüber werden in den Gasanstalten die eingehendsten Versuche gemacht, da der ganze Betrieb davon abhängt.

Selbst die als Gaskohlen angebotenen und als solche anerkannten Sorten werden auf ihre Ausgiebigkeit geprüft und danach bewertet. Oft sind förmliche Versuchsbetriebe dafür eingerichtet[1]).

Im allgemeinen läßt sich folgendes sagen. Sogenannte Gaskohlen sind kohlenstoffarme Sorten, welche, wenn man zunächst die Aschensubstanz, die 3—8 % ausmachen kann, abrechnet, in der eigentlichen Kohlensubstanz 80—85 % des Elements Kohlenstoff enthalten. Sie backen infolge des Gehalts an wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen beim Erhitzen völlig zusammen, während kohlenstoffreichere Sorten nur zerfallende, staubige Massen zurücklassen. Dies ist ein Kennzeichen.

1. Koks. Bezüglich des ersten und der Menge nach größten Produkts ist also, wenn es sich um Gasbereitung handelt, zu sagen: die Koks bilden zusammenbackende Massen, die etwa 70 % vom Gewichte der angewendeten Kohlen ausmachen, und enthalten z. B.:

Kohlenstoff	90—95 %,
Schwefeleisen und Asche . . .	10— 5 %.

Im ganzen bestehen sie aus Kohlenstoff mit anorganischer Beimengung. Die letztere macht hier etwas mehr aus als in den Kohlen, bei denen mit 3—8 % gerechnet wurde.

---

[1]) Vgl. Drehschmidt: »Untersuchungen über Gaskohlen auf den städtischen Gaswerken zu Berlin«, im »Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung« 1904.

Denn jetzt ist mit Wasserstoff und Sauerstoff im festen Produkt nicht mehr zu rechnen.

Die Koks dienen nicht nur als solche zur Heizung, sondern in großem Umfange zur Herstellung von sogenanntem Wassergas oder Halbwassergas (siehe dort). Diese Gase eignen sich besonders zum Betriebe von Motoren; die Erzeugung von Kraft schließt also vornehmlich an diese an, während zur Erzeugung von Licht das Steinkohlenleuchtgas mitwirkt und noch andere Gase, die sogenannten Generatorgase, zur Herstellung hoher Temperaturen benutzt werden.

Alles dies bleibt in dem schon bezeichneten großen Kapitel, betreffend die Gase, zu erörtern.

2. Die wässerige Flüssigkeit reagiert auf Ammoniak und heißt nach dem alkalisch reagierenden Bestandteil Ammoniakwasser oder nach der Herkunft Gaswasser. Hauptsächlich enthält sie Ammoniaksalze in Lösung: Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium, daneben Chlorammonium, Cyanammonium und Schwefelcyanammonium. Sie bildet das Hauptmaterial für alles Ammoniak und die Ammoniaksalze, die wir gebrauchen. Sie wird also von neuem destilliert in besonderen Apparaten, und zwar mit oder ohne Kalk, je nachdem man die Salze zerlegen oder als solche gewinnen will. Das ist bei Ammoniak des näheren erklärt.

3. Nicht minder wichtig ist die ölige, teerartige Schicht. Dieser »Steinkohlenteer« ist der Rohstoff für Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, für Phenole und andere sauerstoffhaltige Verbindungen sowie für stickstoffhaltige Basen. Er hat für Wissenschaft und Technik ungewöhnlich große Bedeutung erlangt; namentlich liefert er die Ausgangsstoffe für Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneistoffe.

4. Als viertes Produkt entsteht Gas, dem von vornherein kein einfacher Charakter zuzusprechen ist.

Daß auch die flüchtigen Bestandteile aus dem Ammoniakwasser und aus dem Teer zum Teil von dem Strom der Gase mitgenommen werden, also in das rohe Leuchtgas übertreten, ist bei dieser Art der Gasbereitung natürlich.

Mit der näheren Betrachtung dieses vierten Produktes beginnen wir das bezeichnete, große Kapitel, dessen Überschrift lautet:

Gase, welche für Erzeugung von Licht, Wärme und Kraft benutzt werden.

Steinkohlen-Leuchtgas.

Das rohe Leuchtgas hat sehr viele und ziemlich verschiedenartige Bestandteile, wie die Tabelle zeigt.

Tabellarische Übersicht der Produkte

Die Bestandteile der vier Hauptprodukte

I. Koks.

Kohlenstoff	90–95
Schwefeleisen, Erdige Bestandteile	10–5
	100

II. Gaswasser.

Hauptbestandteile	Kohlensaures Ammon	$2(NH_4)_2CO_3+CO_2$
	Schwefelammon	$(NH_4)_2S$
Akzessorische Bestandteile	Chlorammon	NH_4Cl
	Cyanammon	NH_4CN
	Schwefelcyanammon	NH_4CNS

III. Teer.

a) Kohlenwasserstoffe:

1. aliphatische:

C_nH_{2n+2}: Pentan, C_5H_{12}; und Homologe, Paraffine ($C_{27}H_{56}$).
C_nH_{2n}: Amylen, C_5H_{10}; Hexylen, Heptylen (C_7H_{14}).
C_nH_{2n-2}: Krotonylen, C_4H_6; Piperylen, C_5H_8; Hexoylen, C_6H_{10}.
C_nH_{2n-4}: Cyklopentadien, C_5H_6,; Nonon, C_9H_{14}.

2. aromatische.

C_nH_{2n-6} (auch Hydroderivate) (Benzolreihe): Benzol, C_6H_6; Toluol, C_7H_8; Xylole, C_8H_{10}; Aethylbenzol, C_8H_{10}; Pseudocumol, C_9H_{12}; Mesitylen, C_9H_{12}; Hemellithol, C_9H_{12}; Cymol, $C_{10}H_{14}$; Durol, $C_{10}H_{14}$; Naphthylene und Naphthene: Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol, Di- und Tetrahydrotoluol, -xylol und -cymol.
C_nH_{2n-8}: Styrol, C_8H_8.
C_nH_{2n-10}: Inden, C_9H_8; (Hydrinden, C_9H_{10}).
C_nH_{2n-12}(auch Hydroderivate), (Naphthalinreihe): Naphthalin, $C_{10}H_8$; α- und β-Methylnaphthalin, $C_{11}H_{10}$; Dimethylnaphthalin, $C_{12}H_{12}$; Naphthalindi- und -tetrahydrür, $C_{10}H_{10}$ und $C_{10}H_{12}$.
C_nH_{2n-14}: Acenaphthen, $C_{12}H_{10}$; (Acenaphthenhydrür, $C_{12}H_{12}$); Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.
C_nH_{2n-16}: Fluoren, $C_{13}H_{10}$; Reten, $C_{18}H_{18}$ (Retentetrahydrür).
C_nH_{2n-18}: (auch Hydroderivate): Anthracen, $C_{14}H_{10}$; (Anthracendi-, -hexa-, und -perhydrür), Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$; Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ (-hydrüre).
C_nH_{2n-20}: Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$.
C_nH_{2n-22}: Pyren, $C_{16}H_{10}$.
C_nH_{2n-24}: Chrysen, $C_{18}H_{12}$ (Chrysenhydrüre).
C_nH_{2n-30}: Picen, $C_{22}H_{14}$ (Picenhydrüre): Benzerythren, $C_{24}H_{18}$.
Bitumen.

der trockenen Destillation der Steinkohle.

der Kohlendestillation sind folgende:

b) **Säuren, Phenole usw.; auch Schwefelverbindungen.**

Kohlensäure, CO_2; Blausäure, HCN; Essigsäure, $C_2H_4O_2$; Benzoësäure, $C_7H_6O_2$; Phenol, C_6H_6O; Kresole, C_7H_8O; Xylenole, $C_8H_{10}O$; Kumaron, C_8H_6O und Homologe; Pyrokresole, $C_{15}H_{14}O$; Schwefelwasserstoff, H_2S; Schwefelkohlenstoff, CS_2; Thiophen, C_4H_4S und Homologe; Biophen, $C_4H_4S_2$; Dithienyl, $C_8H_6S_2$; Trithienyl, $C_{12}H_8S_3$; Thionaphthen, C_8H_6S; Thiophthen, $C_6H_4S_2$;

c) **Basen und andere stickstoffhaltige Verbindungen.**

Ammoniak, NH_3; Anilin, C_6H_7N; Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N$; Pyridin, C_5H_5N; Picoline, C_6H_7N; Lutidine, C_7H_9N; Collidine, $C_8H_{11}N$; Aethylpyridin, C_7H_9N; Tetramethylpyridin, $C_9H_{13}N$; Chinolin, C_9H_7N: i-Chinolin, C_9H_7N; Chinaldin, $C_{10}H_9N$; Iridolin, $C_{10}H_9N$; Kryptidin, $C_{11}H_{11}N$; Akridin, $C_{13}H_9N$ und Homologe; Pyrrol, C_4H_5N; Acetonitril, C_2H_3N; Benzonitril, C_7H_5N; Karbazol, $C_{12}H_9N$; Phenylnaphthylkarbazol, $C_{16}H_{11}N$.

IV. Leuchtgas.

a) **Leuchtende Bestandteile; Lichtgeber und Lichtträger:**

1. Kohlenwasserstoffe: Methan, CH_4; Äthan, C_2H_6 und Homologe.
   Äthylen, C_2H_4; Propylen, C_3H_6; Butylen, C_4H_8.
   Acetylen, C_2H_2; Allylen, C_3H_4; Krotonylen, C_4H_6; Penten, C_5H_8.
   Benzol, C_6H_6 und Homologe.
   Naphthalin, $C_{10}H_8$.
   Styrol, C_8H_8.
2. Wasserstoff, H_2 und Kohlenoxyd, CO;

b) **verunreinigende Bestandteile:**

Stickstoff, N_2; Kohlensäure, CO_2; Ammoniak, NH_3; Schwefelwasserstoff, H_2S; Schwefelkohlenstoff, CS_2; Thiophen, C_4H_4S; Phenylsenföl, C_7H_5NS; Kohlenoxysulfid, COS; Blausäure, HCN; Cyanmethyl, C_2H_3N.

Der Menge nach überwiegen zwei:

1. Wasserstoff, zum Teil aus Wasser durch Einwirkung von Kohlenstoff in der Hitze entstanden:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasserstoff;}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\,H_2}$$

Dies hat insofern seine Bedeutung, als auch mit Kohlensäure und Kohlenoxyd im Leuchtgase zu rechnen ist. Namentlich aber ist der Wasserstoff durch weniger einfache Vorgänge aus der Substanz der Steinkohlen in der Hitze gebildet.

2. Methan, CH_4, welches schon bei der Veränderung der Zellulose, welche zu Torf führt, auftrat und überhaupt ein Spaltungsprodukt dieser Art von Stoffen ist.

Also hauptsächlich haben wir im Steinkohlengase Wasserstoff und Methan. Diese beiden Gase geben weder die Erscheinung des Leuchtens, wenn sie brennen, noch irgendeinen Geruch.

Das Steinkohlengas leuchtet beim Brennen und hat Geruch, weil

3. Nebenbestandteile vorhanden sind. Als solche kommen zunächst kohlenstoffreiche, flüchtige Verbindungen in Betracht. Diese zeigen bei der Verbrennung leicht die Erscheinung des Rußens, d. h. Abscheidung von Kohlenstoff in fein verteilter Form, und dieser fein verteilte Kohlenstoff kommt in der Flamme zum Glühen.

Man erkennt den Kohlenstoff als solchen in der Flamme, wenn man einen kalten Gegenstand hineinhält: er wird berußt.

Ohne solche Störung kommt der Kohlenstoff ins Glühen und verbrennt. Er ist es, der leuchtet; überschüssiger oder ausgeschiedener Kohlenstoff, der die Erscheinung des Rußens hervorruft.

In dem Gase aus Steinkohlen kommt eine hohe Verbrennungstemperatur zustande, weil viel Wasserstoff vorhanden ist, und erfolgt gleichzeitig die Abscheidung von Kohlenstoff in genügender Menge für die Leuchtwirkung.

Darauf, daß beide Vorgänge in zweckmäßiger Weise sich ergänzen, ohne mit Rußen notwendig verbunden zu sein, beruht der Vorzug, den das Steinkohlengas vor verbrennbaren Gasen anderen Ursprungs hat, z. B. vor denjenigen Gasen, die man aus Holz, aus Torf oder aus Braunkohle durch den Prozeß der trockenen Destillation in gleicher Weise erhalten kann.

Deshalb benutzt man das aus Holz durch denselben Prozeß erhaltene Gas nur zum Heizen der Retorten, und nennt man das Steinkohlengas vorzugsweise Leuchtgas, weil seine verschiedenen Bestandteile sehr leicht in der Weise brennen, daß die Erscheinung des Leuchtens eintritt.

Die Bestandteile, welche dabei sich zersetzen und den leuchtenden Kohlenstoff liefern, sind

a) Gase von hohem Kohlenstoffgehalt, nämlich Acetylen, C_2H_2, Äthylen, C_2H_4, und seine Homologen mit drei und vier Kohlenstoffatomen;

b) Dämpfe aromatischer Kohlenwasserstoffe, Benzol, C_6H_6, Naphthalin, $C_{10}H_8$, usw.

Dies sind leuchtende Bestandteile.

4. Dazu kommen verunreinigende Bestandteile. Unter diesen fällt zunächst auf durch seinen Geruch und seine Reaktion: Schwefelwasserstoff. Außerdem kommen andere Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie das in größeren Mengen giftig wirkende Kohlenoxyd in Betracht.

Die verunreinigenden Bestandteile machen es nötig, daß das rohe Leuchtgas, wenn es der allgemeinen Benutzung übergeben werden soll, durch besonders ausgebildete Verfahren gereinigt wird. Damit ist verbunden, daß bei der Leuchtgasbereitung außer dem Ammoniakwasser und dem Teer noch andere Nebenstoffe gewonnen werden.

Erst durch diese »Reinigung« wurde das Ganze ein nützlicher, allgemeinem Bedürfnis entsprechender Betrieb. Diesen hat zuerst der Engländer William Murdoch 1792 in seinem Hause und seiner Fabrik eingerichtet. Dann folgten 1802 die Maschinenfabrik von Watt und Bolton und 1812 die ersten Straßen von London.

Bei uns wurden die ersten Gasanstalten 1826 in Hannover und Berlin von der »Imperial Continental Gas-Association«, die noch viele Anstalten auf dem Kontinent besitzt, errichtet.

Seitdem ist die Verwendung des Steinkohlengases nicht nur allgemein, sondern auch vielseitig geworden. Dabei sind wesentlich folgende Abschnitte zu unterscheiden.

Zuerst ist das Gas in der ganzen Welt für Beleuchtung eingeführt worden. Dann in nicht weniger großem Umfange für Heizzwecke.

Dies ist insbesondere von R. W. Bunsen geschehen, indem er für den Gebrauch des Heidelberger Laboratoriums den »Bunsenbrenner« erfand. Dieser unterscheidet sich äußerlich von dem anderen, indem er weder leuchtet noch rußt. Wesentlich aber ist der Unterschied, daß er höhere Temperatur gibt, weil aller Kohlenstoff durch Zufuhr von Luft verbrannt wird.

Bedeutend später folgte die Benutzung von Gas für Motoren.

Kraft wird erzeugt, indem man Gemenge von Gas und Luft zur Explosion bringt. Dies geschieht in der Explosionskammer der Gasmaschinen.

Für alle diese weitgehenden Verwendungen hat sich inzwischen manches Neue und andere nebenbei eingeführt. Von dem Steinkohlengase bleibt aber immer zu sagen, daß es bahnbrechend auf großen technischen Gebieten gewesen ist — nämlich, was die Beschaffung von Wärme, Licht und Kraft betrifft. Auch ist der Umfang seiner Benutzung nicht kleiner, sondern bedeutend größer geworden.

Acetylen und Fettgas, Generatorgas und Wassergas sind allerdings jetzt ebenfalls im allgemeinen Gebrauch. Aber das Steinkohlengas hat weder durch diese noch durch das Hinzutreten der elektrischen Beleuchtung seine Bedeutung verloren. So ist also seine *Darstellung* als der erste und wichtigste Betrieb voranzustellen.

Bei solchem Betriebe fragt man zuerst nach der Menge des Gases. Entsprechend der wechselnden Zusammensetzung der Kohlen ist diese Menge so verschieden, daß sich hier über die Ausbeute von Gas, Teer und Ammoniak nur Allgemeines anführen läßt. Gas, Teer und Ammoniak machen um so mehr aus, je weniger Kohlenstoff die Steinkohle enthält. Bei sehr sauerstoffreichen Kohlen überwiegt in der Gruppe der flüssigen Destillationsprodukte das Gaswasser, während bei sauerstoffärmeren Kohlen die Menge des Gaswassers ungefähr gleich derjenigen des Teers ist.

Von der Zusammensetzung der Steinkohle hängt also alles ab.

Beispiele sind folgende für sogenannte Gaskohle, d. h. zur Bereitung von Leuchtgas geeignete Kohle, und zwar bezogen auf die organische Substanz solcher Kohlen nach Abzug der anorganischen Substanz, der sogenannten Aschenbestandteile. Damit stellt sich das allgemeine Bild des großen Spaltungsprozesses etwa wie folgt dar:

100 Gewichtsteile Gaskohle mit 80—85 % Kohlenstoff geben:

40—32 Teile flüchtige Stoffe — **60—68 Teile Koks**

16,5—16,7 Teile Gas, 5—3 Teile Ammoniakwasser, 18—12 Teile Teer.

Der Menge nach überwiegen die Koks, und dem Gewichte nach macht das Gas nicht viel aus. Aber dem Volumen nach spielt das Gas eine hervorragende Rolle. Denn 100 kg Kohlen geben 30—32,5 cbm Gas.

Demgemäß sind die Einrichtungen einer Gasfabrik groß und weit im Verhältnis zu den »Retorten«, in welchen die Destillation vollzogen wird. Auch kann man die Gasmassen, mit welchen ziemlich verschieden verlaufende Reinigungsarbeiten auszuführen sind, nicht ihrer eigenen Bewegung überlassen. Vielmehr werden sie im ersten Teil des Betriebes durch starke Pumpen angesaugt, um den Druck in den Retorten zu vermindern, und im zweiten Teil weitergedrückt, um die Gasbehälter zu füllen. Danach zerfällt das Ganze in zwei Abteilungen:

bis zu den Pumpen haben alle Apparate wenig Druck im Innern, hinter den Pumpen erheblich mehr.

Die Figur 166 läßt dies erkennen. Wo das Rohr unterbrochen ist, in der Mitte, sind die Pumpen zu denken.

In der ersten Abteilung sind zunächst die Gasretorten näher zu betrachten. Sie haben mit dem, was sich der Chemiker unter Retorte vorstellt, nicht viel zu tun. Es sind nicht in irgendeiner Art umgebogene, sondern walzenförmige, etwa 3 m lange Hohlgefäße, die mit gußeisernen Mundstücken versehen und hohe Temperaturen zu ertragen imstande sind.

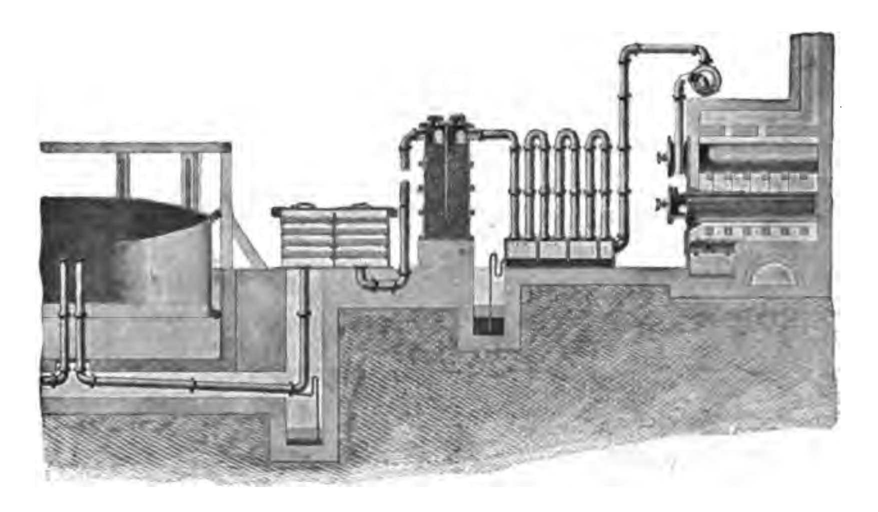


Fig. 166. Übersicht einer Leuchtgasfabrik.

Sie sind nicht nur zum Teil, sondern ganz dem Feuer ausgesetzt und entweder horizontal oder schräg in die Öfen eingesetzt. Sie können aus Eisen sein und wurden zuerst aus Gußeisen gemacht.

Obwohl das Metall infolge der guten Wärmeleitung die besten Gasausbeuten gibt, ist man doch allgemein auf Tonretorten übergegangen, weil sich das Eisen in der Hitze zu stark abnutzt. Die aus feuerfestem Ton hergestellten Retorten lassen zwar bei dem ersten Anheizen Gase durch Diffusion entweichen. Dann aber verstopfen sich die Poren, und die Haltbarkeit ist entscheidend.

Der Hohlraum der etwa 3 m langen Retorte ist so bemessen, daß sie 100 kg Kohlen faßt und davon zu 0,5—0,6 des inneren Raumes angefüllt wird. Einer jeden »Charge« entsprechen also die angegebenen Ausbeuten von 30—32,5 cbm Gas.

Das aus dem Ofen hervorstehende Mundstück, welches mit der Retorte fest verbunden ist, besteht immer aus Gußeisen. Es trägt an seinem oberen Teil einen Rohransatz, durch welchen das entwickelte Gas abgeleitet wird, und ist durch einen Deckel verschlossen.

Deckel und Mundstück sind an den Berührungsflächen glatt abgeschliffen, so daß sie gasdicht aufeinanderpassen, nachdem eine gewisse Anpressung bewirkt ist. Die letztere wird durch eine Hebelvorrichtung in möglichst einfacher Weise erreicht; denn dieser Verschluß ist alle 4—5 Stunden zu öffnen. Dann ist die Gasentwicklung ziemlich beendet und Koks sind zu entfernen sowie Kohlen neu zu laden. Es folgen also viele Chargen.

Das Laden geschieht, wenn die Retorte horizontal liegt, durch Einwerfen von je 100 kg Kohlen mit der Schaufel. Dies will natürlich gut geübt und gleichmäßig ausgeführt sein, damit sich durch die ganze Länge der Retorte eine Schicht ohne Verstopfung bildet, 0,5—0,6 des Raumes erfüllend.

Eine neuere Einrichtung, welche wohl geeignet erscheint, die Schwierigkeiten zu beseitigen, besteht darin, daß man die Retorten schräg in den Ofen einsetzt, so daß der hintere Teil höher steht als das Mundstück, und daß man sie von hinten aus mit hängender Schaufel beschickt, die auf Rollen bewegt und mit einem Male gekippt wird, wie die Figur 167 zeigt.

Wenn der Neigungswinkel richtig bemessen ist, verteilen sich die von oben hintereinander eingeschütteten Kohlen so, daß eine gleichmäßige Schicht entsteht. Dieser Winkel ist für große und kleine Kohlen etwas verschieden. Am unteren Ende ist in den Retorten ein Einsatz, welcher die Kohlen aufhält. Der obere Raum der Retorte bleibt für die Gasentwicklung frei.

Beim Schließen werden also Bestandteile der Luft miteingeschlossen. Es bleibt jedoch kein Sauerstoff, weil er zur Verbrennung der Kohle im Innern der Retorten dient und Kohlenoxyd oder Kohlensäure entsteht; dagegen bleibt Stickstoff.

Die nötige Temperatur wird im Betriebe dauernd erhalten, und zwar mit Koks als Heizmaterial in der einen oder anderen Form; jetzt meistens in Form von Generatoröfen, welche den Retortenöfen brennbare Heizgase in kontinuierlichem Strom zuführen.

In solchen Öfen sind mehrere Retorten neben- und übereinander eingemauert. Dabei ist die Temperatur durchaus nicht gleichgültig. Obwohl die Gasentwicklung schon bei 100° merklich ist, wird doch erst bei Gelbglut die richtige Entwicklung erzielt und tritt wiederum

bei Weißglut Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe, welche das Leuchten bedingen, ein. Man beobachtet also durch Schaulöcher.

Die bei einiger Gewohnheit leicht zu erkennende Gelbglut entspricht 1200—1300° C. Dabei hat das entwickelte Gas zu Anfang etwa 200°, später nur 50—70°. In den ersten Stunden der Entwicklung kommt viel Gas, und zwar von hohem spezifischen Gewicht (bis 0,6); in der dritten und vierten Stunde ist die Entwicklung noch bedeutend und läßt dann nach, indem zugleich das spezifische Gewicht auf 0,3 fällt.

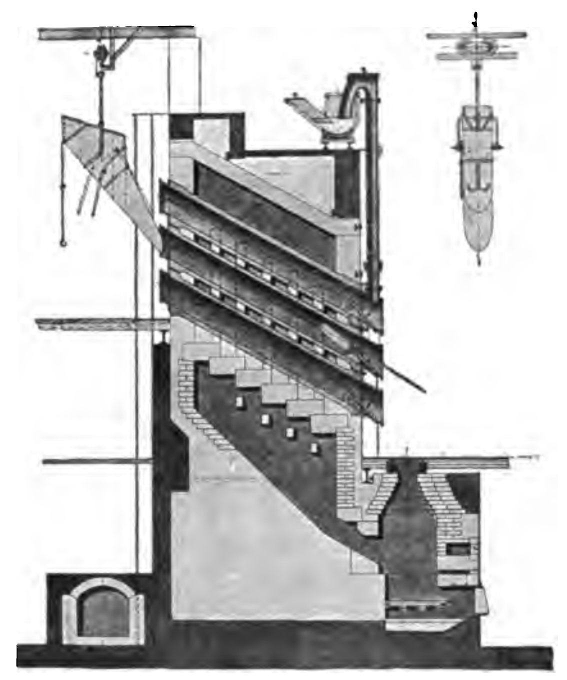


Fig. 167. Ofen mit schrägliegenden Gasretorten.

Dann wird geöffnet und »gezogen«; entweder mit eisernen Stangen, oder indem die Einsätze fortgenommen werden.

Die in voller Glut herausgezogenen Koks würden lange fortglimmen, wenn man sie an freier Luft sich selbst überließe. Sie werden daher mit Wasser abgelöscht und dienen dann zum Teil für die Heizungen der Öfen in der Anstalt selbst. Doch bleibt der größte Teil zu Zwecken, die noch erörtert werden.

Das Gas nimmt durch das in dem Mundstück der Retorte eingefügte, senkrecht emporsteigende Rohr seinen Weg zunächst zu den »Vorlagen« (vgl. Figur 167).

Dies sind mit Wasser halb gefüllte horizontale Röhren, welche das Gas von allen Retorten je eines Ofens sammeln und weiterleiten. Dabei werden die wasserlöslichen Stoffe zum Teil aufgenommen. Die Absperrung durch Wasser ist nötig, weil sonst das Gas bei jedesmaligem Öffnen der Retorte zurücktreten würde.

Aber das in den Vorlagen erforderliche Sperrwasser wird in möglichst geringer Höhe ($^1/_2$--$^3/_4$ cm) erhalten, weil die Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe in dem heißen Retortenraum um so stärker wird, je höher der Druck ist. Völlig zu vermeiden ist diese Zersetzung nie; sie führt zur Abscheidung von Kohlenstoff an den Wandungen in der bekannten Form des »Retortengraphits«.

Durch die erwähnte Temperatur von etwa 1200° ist es bedingt, daß dieser Kohlenstoff die Form des Graphits annimmt und natürlich nach kurzer Zeit vollkommene Undurchlässigkeit für Gas herbeiführt. Nach langer Zeit wird die Abscheidung so stark, daß sie die Wärmeleitung behindert. Dann muß die Kruste entfernt werden. Der Retortengraphit war das erste, brauchbare Material für die Kohlenstifte der elektrischen Lampen. Jetzt aber braucht man für Elektroden meist andere Zubereitungen, auf die bei Teer zurückzukommen ist.

Die Aufnahme wasserlöslicher Stoffe in dem Wasser der Vorlagen ist von Abscheidung teeriger Bestandteile begleitet. Beides ist aber sehr unvollständig.

Es folgt also nun die richtige Kondensation, d. h. die Aufnahme der in Betracht kommenden Nebenbestandteile des Leuchtgases mittelst besonderer Apparate.

Was den Teer betrifft, so wirkt Abkühlung, und zwar in vielen Fällen die durch Luft zu bewirkende, genügend. Man leitet das Gas durch ein System von gußeisernen, gut die Wärme leitenden Röhren, die in der Luft stehen und unten abwechselnd durch eine Teerschicht abgesperrt sind, so daß das Gas mit ganz geringer Drucküberwindung von einem Röhrenpaar zum anderen übertritt, während der sich absetzende Teer in dem unteren Raum frei zirkuliert und sich nur bis zu einer gewissen Höhe ansammeln kann, bevor er in größere Behälter abfließt.

Bei starkem Betriebe reicht eine Luftkühlung jedoch nicht aus. Eine Kombination, welche mit Rücksicht auf die Verschiedenheiten der Lufttemperatur den Erfolg im Sommer ebenso wie im Winter sichert, ist die folgende (vgl. Figur 168).

In den weiten Röhren, welche das Gas führen, liegen eine Anzahl, z. B. 12 feinere Röhren für Kühlwasser, welches unten einströmt und oben warm abläuft.

Bei der Abkühlung, welche bis auf etwa 15° zu bringen ist, wirkt außerdem noch die Verdünnung der Gase durch den gleich zu erwähnenden Exhaustor mit.

Durch diese »Kondensation« wird die Hauptmenge des Teers entfernt, aber doch nicht alles, was unter diesen Begriff fällt. Eine gewisse Menge der schweren Kohlenwasserstoffe, d. h. der Teerbestandteile, gehört zum Leuchtgase, wie angegeben.

Sofern sich das Bedürfnis zeigt, die Abscheidung des Teers vollständiger zu machen, als sie in den Kondensatoren wird, finden besondere Apparate, die wie ein Filter wirken, Anwendung.

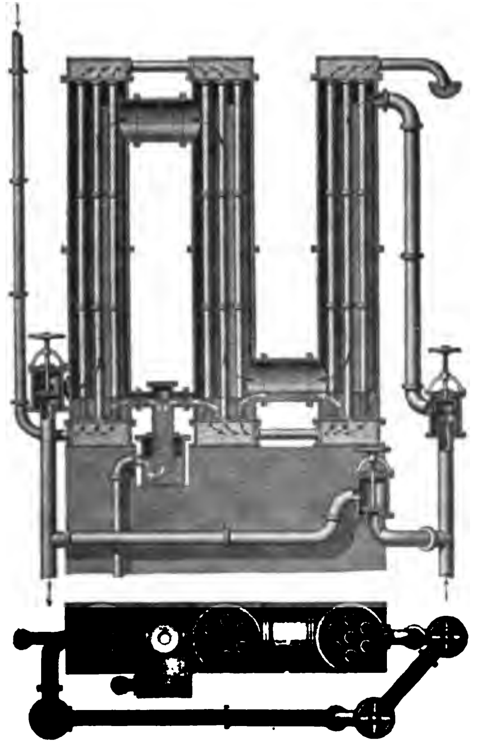


Fig 168. Teerkondensation.

Die Abscheidung der tropfbar-flüssigen Stoffe, welche der Gasstrom mitführt, kann dadurch erfolgen, daß man Widerstände einschaltet. Solche Abscheidung aus der gasförmigen Masse wird z. B. bewirkt, wenn man den Gasstrom durch mehrere durchlochte Bleche, deren Löcher einander nicht decken, hindurchführt.

Dies ist durch die Figur 169 erläutert.

Darauf beruhen die Apparate, welche mehrere, aus durchlochtem Blech bestehende, in Teerabsperrung schwimmende Glocken enthalten. Diese Glocken, in welche der Strom des Gases eintritt, sind so angeordnet, daß die Durchbohrungen einander nicht decken. Der hindurchgehende Gasstrom findet also viele Hindernisse, an welchen er mitgeführten Teer absetzt. Dies findet noch vollständiger statt, wenn man die Glocken fortwährend um ihre Achse in Drehung erhält.

Außerdem kann man besondere Absorptionsmittel für einzelne Teerbestandteile anwenden, z. B. Teeröle für Naphthalin, ebenso wie Cyanverbindungen aus dem Gasstrom durch Eisensulfat entnommen werden.

Kurz, die Abscheidung des Teeres und anderer Bestandteile des rohen Gases wird nach Bedürfnis geregelt.

In der Tat ist dieses Bedürfnis verschieden. Wenn das Gas in Bunsenbrennern entleuchtet werden und zum Leuchten mit Hilfe von Glühstrümpfen dienen soll, scheinen die leuchtenden Bestandteile überflüssig zu sein. Soll aber nebenbei Benutzung aus gewöhnlichen Brennern stattfinden, oder wenn sich zeigt, daß die Verbrennungs-

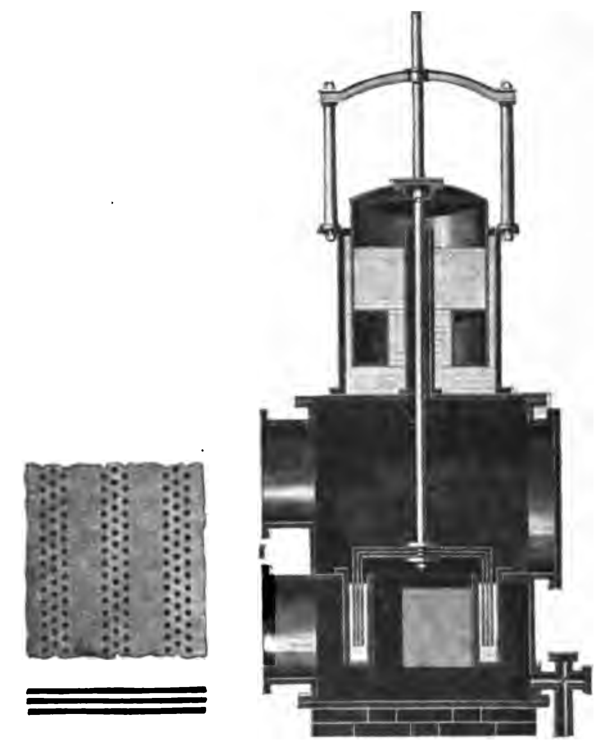


Fig. 169. Apparat zur Absonderung von Teer aus Leuchtgas.

temperatur durch Entziehung aller schweren Kohlenwasserstoffe zu sehr sinkt, muß man eine gewisse Menge der letzteren in dem Gase belassen. Die Regel ist also: Entziehung der Hauptmenge des Teers.

Das dabei stark abgekühlte Gas tritt dann in Apparate ein, welche die wasserlöslichen Bestandteile aufnehmen. Zuerst waren dies sogenannte Scrubber, d. h. von dem englischen Worte to scrubb abgeleitete Wäscher. Dies sind runde oder viereckige Türme, in denen passende Einsätze angebracht sind. Zum Beispiel sind sie in gewissen Abständen mit horizontal angebrachten Horden aus Holz ausgesetzt. Dadurch

wird viel Berührungsfläche geschaffen, und die Aufnahme der wasserlöslichen Bestandteile des Gasstroms erfolgt, wenn die Türme regelmäßig mit Wasser berieselt werden, wie die Figur 170 erkennen läßt.

Man leitet den Gasstrom nicht in das Lösungsmittel ein, weil diese Absperrung unnötigen Druck veranlassen würde, sondern durch einen Raum, in welchem er genügende Berührung mit dem Lösungsmittel findet. Das sind im allgemeinen Absorptionstürme. Von diesen fließt die Lösung unter Absperrung ab, während das Gas seinen Weg unbehindert weiter verfolgt.

Auch kann man rotierende Trommeln, in welchen das Wasser durch Rührwerke bewegt wird, anwenden.


Fig. 170. Waschapparat für Leuchtgas.

So entsteht das »Ammoniakwasser«, eine wässerige Lösung, verschieden im Aussehen, die 1—3 %, höchstens $3^{1}/_{2}$ % Ammoniaksalze, etwas freies Ammoniak, auch einige Schwefelverbindungen enthält.

Alles dies geht unter geringem Druck vor sich. Sowohl durch die Apparate für Teerabsonderung wie durch die Waschapparate wird das rohe Leuchtgas, welches sich über dem Sperrwasser der Vorlagen sammelt, ohne irgendwelche weitere Absperrung hindurch gesaugt, um die Vorlagen zu entlasten und den Druck in den Retorten zu vermindern.

Durch die weiter erforderlichen Apparate hingegen wird das Gas gedrückt bzw. geworfen. Diese Unterschiede in den Druckverhältnissen bewirkt man durch Saug- und Druckpumpen, welche »Exhaustoren« oder »Aspiratoren« heißen und gasdicht schließen müssen. Sie bestehen in der Regel aus Zylindern, in welchen ein dichtschließender Kolben auf und nieder geführt wird.

Sie geben eine allgemeine Vorstellung davon, wie man größere Mengen von Gasen bewegt und leitet.

Dies erkennt man auf der Figur 171.

Ein Rohr, welches das Gas von den Retorten herbringt, nachdem es gekühlt und mit Wasser gewaschen ist, führt das Gas nun zu einer Gaspumpe, und zwar mündet es in den Zwischenraum zwischen dem

Zylinder, in welchem der Pumpenkolben auf und nieder geht, und einem Rohr, welches das Gas weiterführen kann.

Ob die Weiterführung stattfindet, hängt von der Stellung eines Schiebers ab, und dieser Schieber bewegt sich gleichmäßig mit dem Pumpenkolben. Dadurch ist bei einer gewissen Stellung — der Mittelfigur entsprechend — jede Verbindung unterbrochen. Der Raum, in

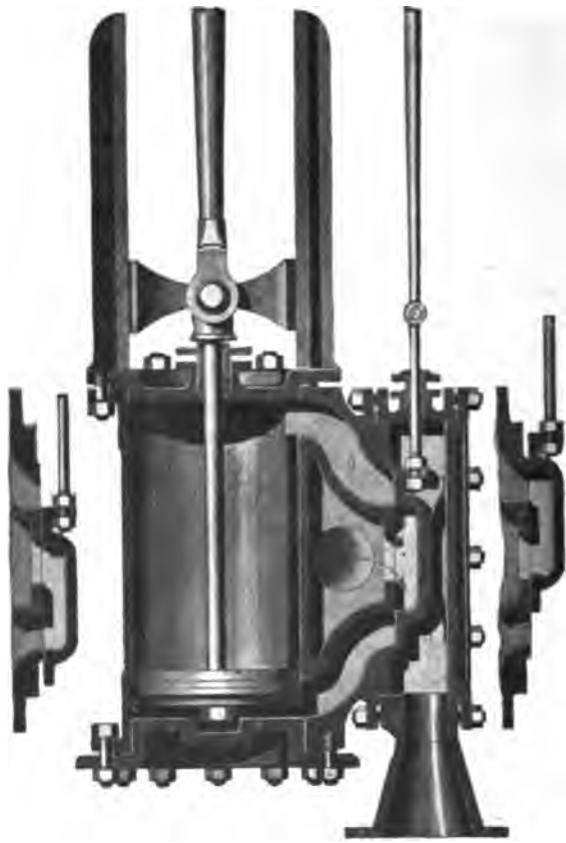


Fig. 171. Pumpen für Leuchtgas.

welchen das Rohr mündet, ist durch den Schieber abgeschlossen von der Gaspumpe und von dem weiterführenden Rohr. Bei anderen Stellungen des Schiebers dagegen tritt das Gas entweder unter den Kolben oder über den Kolben. Zugleich wird dann jedesmal diejenige Gasmenge durch den Kolben weitergedrückt, welche vorher über oder unter demselben angesammelt war. Dieses Gas kann oben oder unten in das weiterführende Rohr eintreten und von da weitergehen (Nebenfiguren).

Dieses den Exhaustoren entströmende, immer mit Druck durch die Pumpe bewegte Gas wird nun einem weiteren Reinigungsprozesse unterworfen. Dabei handelt es sich besonders um Entfernung von Schwefelwasserstoff. Ferner kann die Entfernung von Kohlensäure bewirkt werden. Auch andere verunreinigende Stoffe werden dabei ganz oder teilweise entfernt, und zwar kommen außer Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Betracht: Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff, Cyanverbindungen und außerdem noch Ammoniakverbindungen, welche im Skrubber nicht zurückgehalten wurden.

Diese Verunreinigungen können teils als solche schädlich wirken, z. B. Kohlenoxyd und Cyanverbindungen, wenn ihre Menge in dem der allgemeinen Benutzung übergebenen Gase erheblich ist, teils durch die Verbrennungsprodukte, die beim Gebrauch entstehen. Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase wird z. B. bei der Verbrennung zur Entstehung von Schwefeldioxyd Anlaß geben und Ammoniak salpetrige Säure liefern nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{salpetrige Säure}}{NO_2H}$$

Deshalb entfernt man alle so gut wie möglich aus dem Leuchtgase. Es ist aber nicht durchzuführen, daß für jeden einzelnen, in geringen Mengen vorhandenen, das Gas verunreinigenden Bestandteil ein besonderes Absorptionsmittel und jedes solche Mittel bis zur letzten Grenze angewendet wird. Man muß sich mit einer allgemeinen »Reinigungsmasse« begnügen, und zwar eine Masse anwenden, die nachher in geeigneter Weise zu verwerten ist.

Von guter und bekannter Wirkung ist das Produkt, welches durch einen Überschuß von Kalk aus Eisensulfat erhalten wird; es enthält Gips, Kalk und Eisenoxyd:

$$\underset{\text{Eisensulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{4\,Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciumsulfat (Gips)}}{3\,CaSO_4} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Der Gips bindet Ammoniak und dessen Salze, der Kalk Kohlensäure und das Eisenoxyd Schwefelwasserstoff und Cyan.

Wesentlich ist ferner, daß diese Masse, wenn sie ihre Wirksamkeit verloren hat, vielmals wieder wirksam zu machen, zu »regenerieren« ist. Diese Regeneration verläuft bei bloßem Aussetzen an die Luft, nach erfolgtem Übergange von Eisenoxyd in Schwefeleisen in nachstehender Weise.

I.	Fe_2S_3	+	$4\,O_3$	=	$2\,FeSO_4$	+	S
	Schwefeleisen		Sauerstoff		Eisenvitriol		Schwefel.
II.	$FeSO_4$	+	$CaCO_3$	=	$CaSO_4$	+	$FeCO_3$
	Eisenvitriol		Calcium-karbonat		Calcium-sulfat (Gips)		kohlensaurer Kalk.
III.	$2\,FeCO_3$	+	O	=	Fe_2O_3	+	$2\,CO_2$
	kohlensaurer Kalk		Sauerstoff		Eisenoxyd		Kohlensäure

Diese Gleichungen geben die Theorie des ganzen Vorgangs an die Hand. Sie zeigen insbesondere, daß Gips in genügender Weise zu bilden ist, wenn von Haus aus Kalk zugegen war, und nehmen auf alles Rücksicht.

In der Praxis ist auch dies von den besonderen Einrichtungen und von der Benutzung des Gases abhängig, so daß sich mancherlei Verschiedenheiten erklären, wie folgt.

Der Gips dient nur zur Absorption von Ammoniak. Er ist entbehrlich, wenn die Waschung mit Wasser in genügend wirkenden Apparaten erfolgt ist. Da nun andererseits Kalk den Übelstand hat, etwas Schwefelcalcium zu bilden, welches sich leicht zersetzt, so ist es wünschenswert, den Kalk fortzulassen.

Dies kann geschehen, wenn die Kohlensäure im Gase nicht schadet und das ist jetzt meistens nicht mehr der Fall, weil die Benutzung in anderer Weise stattfindet. Die Kohlensäure vermindert ja nur die Leuchtkraft, und die Leuchtkraft wird jetzt meistens in anderer Weise (durch Glühstrumpf) erhöht.

Also ist die erste Veränderung: man kann sich jetzt meistens mit Eisenoxyd als Reinigungsmasse begnügen.

Was dieses betrifft, so hat man den Rückstand von der Anilinfabrikation, der fein verteilt ist, wohl versucht, aber nicht mit gutem Erfolg. Er reagiert zu heftig, so daß die Masse dicht wird, und absorbiert wenig, weil er Eisenoxyd enthält.

Jetzt dient meistens natürlich vorkommendes Raseneisenerz. Die Reinigungsmasse besteht im wesentlichen aus Eisenhydroxyd. Dieses wird durch passende Zuschläge so porös gemacht, daß es genügend absorbiert.

Durch diese Absorption muß wegen seiner schädlichen Wirkung zunächst der Schwefelwasserstoff vollständig entfernt werden. Außerdem legt man besonderen Wert darauf, Cyan zu binden und nachher aus der Reinigungsmasse zu gewinnen, wenn es nicht in besonderen Apparaten durch Eisensulfat gebunden wurde.

Die ganze Sache hängt einigermaßen von der Art der Verwendung des Gases ab. Denn die allgemeine Aufnahme der Glühkörper in Form des Auerlichtes hat noch eine weitere Folge gehabt.

Da zu diesem Zwecke das Leuchtgas mit Luft vermischt wird, so hat es auch kein Bedenken, schon im Betriebe Luft zuzuführen, um das in der Reinigungsmasse gebildete Schwefeleisen immer wieder in Eisenoxyd zu verwandeln. Auch die Regeneration der Reinigungsmasse nimmt daher andere Formen an.

Das zuerst eingeführte Verfahren der Absorption und Regeneration ist das folgende.

Man läßt das zu reinigende Gas durch eine Anzahl flacher Kästen, in welchen Eisenhydroxyd von poröser Beschaffenheit und mit großer Oberfläche angebracht ist, streichen und schaltet einen nach dem anderen Kasten aus, sobald das Gas, welches durchgestrichen ist, eine Reaktion auf Bleipapier zeigt. Die Reinigungsmasse wird dann entnommen, durch frische ersetzt und solange an die Luft gelegt, bis das Schwefeleisen wieder in Oxyd verwandelt ist, die Masse also wieder Schwefelwasserstoff bindet.

Diese Regeneration läßt sich wiederholen, bis schließlich der Schwefelgehalt der Masse etwa 40% beträgt; dann sind auch so viel Cyanverbindungen absorbiert, daß die Verarbeitung der Masse lohnend ist.

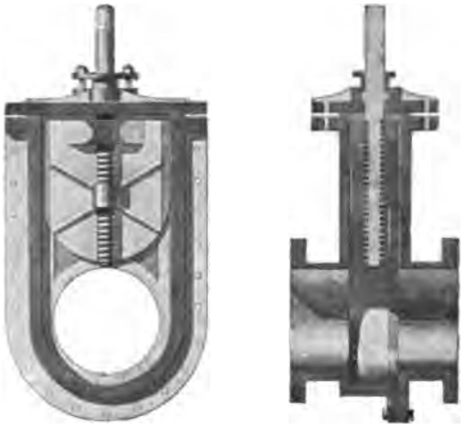


Fig. 172. Schieberventil für Leuchtgas.



Natürlich macht dieses Ausschalten und Einschalten mit Erneuerung der Masse viel Arbeit, um so mehr, als der Schwefelwasserstoff die Metalle angreift, so daß man nicht gut mit Hähnen arbeiten kann.

Die Wechselkessel, die sonst für Gasströme, welche Metall angreifen, zu benutzen sind, (vgl. bei Chlor), sind umständlich zu handhaben, und Schieber in den Röhren (wie sie Fig. 172 erkennen läßt) gehen auch nicht immer dicht. Die ganze Sache wird daher am einfachsten, wenn man die zur Oxydation des Schwefeleisens erforderliche Luft oder geradezu Sauerstoff in die Reinigungskasten selbst zutreten läßt. Dies ist jetzt meistens zulässig, weil das Gas ja schließlich doch mit Luft gemischt verbrannt wird.

Nur bleibt noch die Frage, ob man die erforderliche Luft besser vor den Teerkühlern oder nach den Ammoniakwaschapparaten zutreten läßt, und wie man dabei Maß hält.

Im ganzen handelt es sich darum, den im Leuchtgase vorhandenen Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff zu oxydieren und dabei dient das Eisenoxyd als Vermittler. Es läßt sich in der Weise wieder aktiv machen, wie die Theorie angibt, und dies gelingt in der Praxis häufig genug, um die Arbeit zu lohnen.

Der Vorgang soll im wesentlichen nach Maßgabe der Gleichung

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

erfolgen, so daß nur etwas Wasser in den Gasstrom kommt. Diese Begrenzung ist aber unter keinen Umständen ganz leicht innezuhalten.

Es leitet sich also hieraus von neuem ab, daß für die Gasbereitung gewisse Kohlen zu wählen und andere zu vermeiden sind.

Schon zu Anfang ergab sich, daß das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Sauerstoff in den Kohlen für die Bildung gasförmiger Produkte wesentlich ist. Jetzt ergibt sich zweitens, daß schwefelreiche Kohlen zu vermeiden sind, weil die Reinigungsarbeit um so schwieriger wird, je mehr Schwefelverbindungen in den gasförmigen Produkten auftreten.

Wenn also Kohlen einzukaufen sind für eine Gasfabrik, sind deren wesentliche Bestandteile zu bestimmen. Wenn aber aus den erhaltenen Zahlen nicht Genügendes abzuleiten ist, wird außerdem versuchsweise festgestellt, welches Ergebnis die angebotenen Kohlensorten bei der trockenen Destillation liefern.

Im übrigen gehört die sogenannte Gasreinigungsmasse auch bereits zu den wertvollen Produkten, welche mit der trockenen Destillation der Steinkohle in Zusammenhang stehen.

Sie ist aber nicht sowohl wegen des Schwefels wertvoll, als wegen der Cyanverbindungen. Auf Schwefeldioxyd verbrennt man die Masse wohl auch, weil sie in größeren Mengen zur Verfügung steht. Gesucht wird sie jedoch wegen der Cyanverbindungen, die man für Goldextraktion usw. gebraucht. Auch die in der Reinigungsmasse angesammelten Ammoniakverbindungen laugt man mit Wasser aus. Dann wird mit Kalk zuerst Cyancalcium ausgelaugt und daraus durch Umsetzung Cyankalium gemacht.

Nachher kann immer noch der Schwefel in Plattenöfen abgeröstet werden, so daß Schwefeldioxyd erhalten wird.

Damit ist die Reinigung des Leuchtgases abgeschlossen. Das Ergebnis ist folgendes.

Das gereinigte zum Gebrauch fertige Leuchtgas aus Steinkohlen ist der Hauptsache nach ein Gemenge von:

Wasserstoff und Methan	80—86 %,
Kohlenoxyd	7— 4 %,
schweren Kohlenwasserstoffen (Acetylen usw., Benzol-usw. Dämpfe)	4— 5 %,
Stickstoff der Luft und minimalen Resten der Verunreinigungen	9— 5 %.

Normal beschaffenes Leuchtgas gibt keine Reaktion mehr auf Schwefelwasserstoff; dagegen findet man in der Regel Spuren von Schwefelkohlenstoff und von Ammoniak.

Das Reagens auf Schwefelkohlenstoff ist Triäthylphosphin; es bildet rote Kristalle von $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$. Ammoniak wird durch Neßlers Reagens — eine mit Kali versetzte Lösung von Merkurikaliumjodid, $HgKJ_3$ — nachgewiesen. Es entsteht Oxydimerkuriammoniumjodid. Natürlich erfolgen beide Reaktionen im guten Leuchtgase nur sehr langsam, weil nur Spuren von Schwefelkohlenstoff und von Ammoniak vorhanden sind.

Immerhin sind diese Beimengungen nicht ganz zu vernachlässigen, weil sie bei der Verbrennung Säuren, die auf Metalle einwirken und vielleicht unsere Lungen belästigen, liefern, wie schon angegeben wurde.

Die Prüfung darf deshalb nur qualitative Reaktionen, keine meßbaren Mengen ergeben.

Sonst ist Kalk ein Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoff, und es muß zur besseren Entfernung des Ammoniaks die Wirkung des Wassers verstärkt werden.

Das so gereinigte Gas passiert auf dem Wege zu den großen Gasbehältern der Fabrik noch Meß- und Reguliervorrichtungen.

Die Meßvorrichtung in der Fabrik, welche Tausende von Kubikmetern verzeichnet, ist im wesentlichen ebenso eingerichtet wie die kleinen Gasuhren an den Verbrauchsstellen. In diesen Vorrichtungen erkennt man das für Flüssigkeiten, z. B. für Spiritus (vgl. dort), allgemein benutzte Meßverfahren. Es ist auf Gase übertragen.

Man hat leicht drehbare Meßtrommeln, deren unter sich gleiche Abteilungen bekannten und bestimmten Rauminhalt haben. Die Benutzung für Gase bedingt aber etwas Neues: eine das Gas nicht lösende und sich selbst nicht wesentlich verändernde Sperrflüssigkeit. Dazu gehört eine Vorrichtung, welche die Anzahl der Umdrehungen der Trommel notiert, in derselben Weise wie bei Flüssigkeiten.

Was die Zuverlässigkeit der Messung betrifft, so beruht diese bei den für Gase bestimmten Meßapparaten auf folgenden Einrichtungen.

Nur bei einer ganz bestimmten Höhe des Flüssigkeitsstandes in den Apparaten kann Gas durchgehen. Bei irgend verändertem Stande

der Flüssigkeit steht der Apparat still, d. h. es geht kein Gas durch. Dies findet statt, weil

1. Gas nur in den Apparat treten kann, wenn die Sperrflüssigkeit eine gewisse Höhe hat. Diese Flüssigkeit hebt nämlich einen Schwimmer, welcher erst den Zugang des Gases zu der ersten Abteilung des Apparates, zu der Vorkammer, öffnet;

2. Gas nur dann aus dieser Vorkammer in den Hauptteil des Apparates treten kann, wenn die Flüssigkeit eine gewisse Höhe nicht übersteigt. Sonst füllt sie das Rohr, durch welches das Gas weiterziehen könnte.

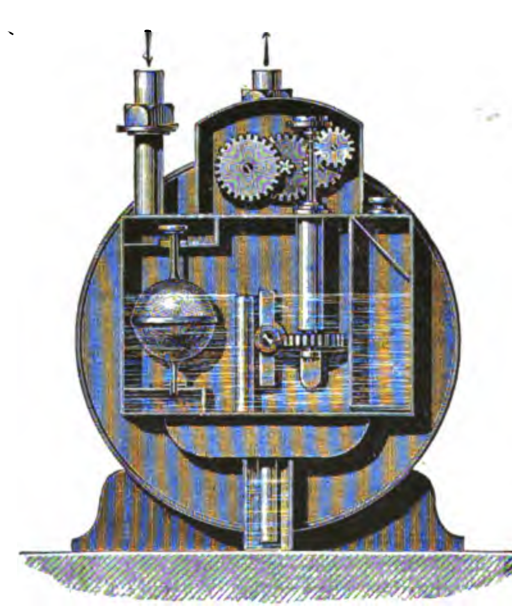


Fig. 173. Vorkammer der Gasuhr.

Durch diese beiden, sich ergänzenden Einrichtungen ist erreicht, daß die Sperrflüssigkeit immer genau denselben Stand hat, wenn der Apparat überhaupt Gas zur Benutzung abgibt (Fig. 173).

Demgemäß ist der freie Raum jeder Abteilung der Trommel immer derselbe (Fig. 174).

Die Sperrflüssigkeit ist im einfachsten Falle Wasser, meistens aber ein Gemisch von 40 Teilen Glyzerin und 60 Teilen Wasser, welches erst bei —17,5° gefriert. Sie verändert den Bestand des Gases nicht.

Es tritt also, wenn die erste Abteilung kein Gas mehr aufnehmen kann und die Bewegung der Trommel infolge des Zuströmens von Gas weitergeht, das in der ersten Abteilung angesammelte Gas in den die Trommel umgebenden, ringförmigen Raum und von da in die weitere Leitung; das weiter aus der Vorkammer zuströmende Gas dagegen in die nächste, eben aus der Sperrflüssigkeit sich hebende Trommelabteilung. Beides entspricht den Vorgängen, die bei der Messung von Flüssigkeiten regelmäßig aufeinander folgen.

Auch die Notierung der Umdrehungen der Trommel erfolgt, wie bei den Flüssigkeiten, durch ein Zählwerk. Man hat aber bisher die Bestimmung des spezifischen Gewichts nicht, wie beim Spiritus, mit

der Zählung der Umdrehungen verbinden können. Darüber folgt das Nähere bei »Untersuchung«.

Die zu messenden Volumina sind größer als bei Flüssigkeiten. Man notiert also nicht Liter, sondern Kubikmeter, und zwar gibt das erste Zifferblatt einzelne Kubikmeter an, das zweite Zehner, das dritte Hunderter usw. Gewöhnlich kommt die Zahl für einzelne Kubikmeter am meisten nach rechts zu stehen, die für je 10 cbm mehr nach links usw. Infolgedessen liest man richtig ab. Dabei kommt es natürlich wieder auf den hier nicht zu erörternden Mechanismus des Zählers an.

Es ist nun wünschenswert, der Gasentwicklung im Betriebe und der Leitung eine gewisse Regelmäßigkeit zu geben. Dies hat man insofern in der Hand, als nicht ein einzelner großer Apparat das Gas liefert, sondern eine bedeutende Anzahl von Öfen, von denen wieder jeder 5—7 Retorten hat.

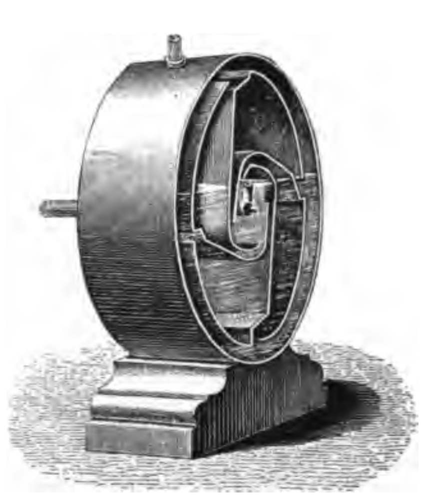


Fig. 174. Trommel der Gasuhr.

Von der Beschickung der Retorten hängt also die Hauptsache ab, und im weiteren Betriebe regelt man den Gang des Gases etwa wie folgt. Um die Unregelmäßigkeit des Druckes auszugleichen, hat man eine Regulierung und damit verbunden die Aufzeichnung einer Kurve (Figur 175), die den Wechsel des Drucks innerhalb 24 Stunden angibt.

Das Gas tritt in eine im Wasser spielende Glocke und hebt diese, um weiterzugehen. Mit der Glocke hebt sich ein Kegel, welcher die Zulaßöffnung für das Gas um so mehr verkleinert, je höher er gehoben wird. Bei starkem Druck wird also der Zutritt des Gases in der Zeiteinheit verringert. Dadurch sinkt die Glocke wieder und tritt das Umgekehrte ein.

Diese Glocke trägt oben einen Stab, und damit ist ein Bleistift verbunden, welcher eine Kurve aufzeichnet. Es geschieht das auf einem Blatte, welches sich in je 24 Stunden einmal mit einem Zylinder, auf den es gespannt ist, um dessen Achse dreht. Das Blatt ist, den Stunden entsprechend, in 24 Abschnitte geteilt und kann die Kurven mehrerer Jahre immer von demselben Tage aufnehmen, so daß man einen wertvollen Vergleich erhält (vgl. Figur 175).

In dieser Weise seiner Menge nach gemessen und in seiner Bewegung geregelt, tritt das fertige Gas in den Gasbehälter.

Für den Gasbehälter ist noch vielfach das Fremdwort »Gasometer« im Gebrauch. Die Benutzung desselben ist aber nicht zu entschuldigen, weil zum Messen andere, die erwähnten, Apparate dienen und der Gasbehälter seine besondere Bestimmung hat.

Er hat nicht nur das gereinigte und gemessene Gas in größerer Menge aufzunehmen, sondern durch gleichförmigen Druck das Abströmen nach den Verbrauchsorten derartig zu bewirken, daß dort die Flammen jederzeit richtig gespeist werden.

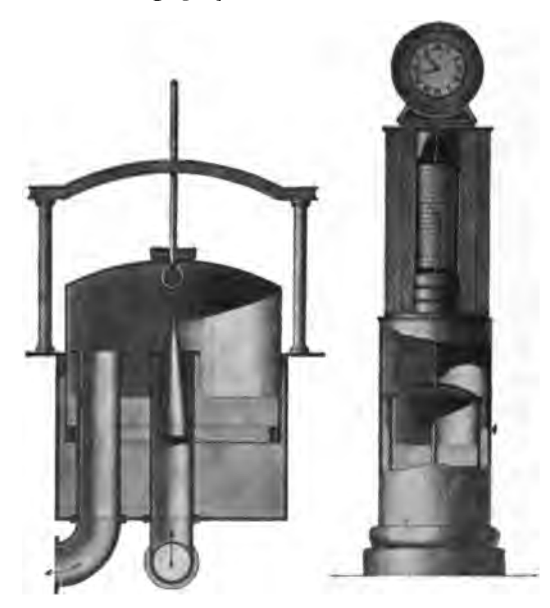


Fig. 175. Gasregulator.

Der Gasbehälter besteht aus:

1. dem Wasserbehälter, d. h. einem runden, wasserdichten Becken mit Sperrwasser. Dies enthält kein Glyzerin wie die kleineren Apparate, sondern ist im Winter durch Zuleitung von Dampf vor dem Einfrieren zu schützen.

Es ist also wünschenswert, seine Menge zu verringern. Dies geschieht in folgender Weise. Man mauert in den runden Becken entsprechende stumpfe Kegel auf, so daß nur ein ringförmiger Raum freibleibt, welcher mit Sperrwasser zu füllen ist. Darin schwebt dann

2. die Glocke, eine aus zusammengenieteten Tafeln von Eisenblech bestehende hohle Kuppel, welche durch Leitrollen und Leitschienen

geführt wird, so daß sie nicht schwanken, sondern nur gerade auf und nieder gehen kann.

Um den Hohlraum dieser Glocke, je nach Bedürfnis, größer oder kleiner zu machen, hat man die sogenannten Teleskop-Gasbehälter. Der untere Teil der Glocke ist umgebogen, so daß ein Ring von entsprechendem Umfange, dessen oberer Rand ebenfalls umgebogen ist, mit emporgehoben wird, wenn die Glocke sich über den Wasserspiegel hebt.

Der Hohlraum wird also durch denjenigen des Ringes vergrößert, indem das in dem umgebogenen Rande verbleibende Wasser absperrt.

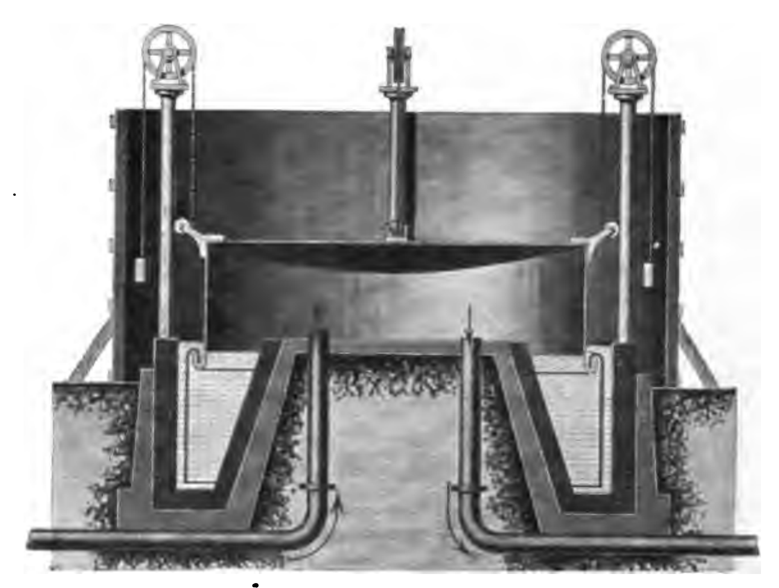


Fig. 176. Gasbehälter.

Solcher Ringe, welche etwa die Höhe der Glocke haben, können auch mehrere sein. Die Vermehrung des Hohlraumes wird dadurch eine sehr erhebliche (vgl. die nebenstehende Figur 176).

Während nun diese Gasbehälter in Ländern, die keine starken Winterfröste haben, freistehen, sind sie bei uns in der Regel ummauert. Auch das hat den Zweck, das Einfrieren des Wassers, welches von Zeit zu Zeit durch Dampf erwärmt wird, zu verhindern, aber es erhöht die Sicherheit nicht.

Im Gegenteil, wenn man die letztere ins Auge faßt, wird durch die Einmauerung eine Gefahr geschaffen. Doch ist diese im ganzen nicht groß, wie folgende Betrachtung ergibt.

Fassen wir zuerst den Fall ins Auge, daß keine Ummauerung angebracht ist.

Wenn der Gasbehälter, der freisteht, durch irgend einen Zufall ein Loch bekommt, so strömt Gas aus und der Behälter geht nieder. Das Gas kann sich dann entzünden; es wird aber ruhig brennen, wenn der Behälter niedersinkt, so wie es den gewöhnlichen Verhältnissen — Zuströmen von Gas aus der Fabrik und Entnahme von Gas für den Verbrauch — entspricht.

Nur wenn Unregelmäßigkeit in dem Niedersinken eintritt, kann sich ein explosives Gemenge bilden, indem an Stelle von ausströmendem Gas eine gewisse Menge von Luft in den Gasbehälter eintritt.

Also was tut man, wenn gemeldet wird, daß der Gasbehälter ein Loch bekommen hat? Vielleicht fragt der Mann gleich dabei, ob er die Zuströmung von weiterem Gas zu dem Behälter absperren soll?

Das wird man aber nicht anordnen, denn dadurch würden am leichtesten Unregelmäßigkeiten im Sinken des Behälters herbeigeführt. Man wird vielmehr zuerst sorgen, daß das Loch gestopft wird. Denn so lange alles im regelmäßigem Gange bleibt, ist an diesem Loche höchstens mit einer großen, aber immer nur mit einer gewöhnlichen Flamme zu rechnen. Mit dieser wird man schon fertig.

Die Bildung eines explosiven Gemenges hat andere Konsequenzen, wenn sie im Innern eines großen eisernen Behälters stattfindet.

Fassen wir dann den zweiten Fall ins Auge, nämlich daß der Gasbehälter ummauert ist. Dann kann die Bildung eines explosiven Gemenges in dem umgebenden Raume bei jeder Undichtigkeit des Gasbehälters eintreten.

Überhaupt muß man mit dieser Möglichkeit im Betriebe einer Gasfabrik rechnen und zwar von Anfang an, weil gewöhnlich der Gasbehälter, wenn er zuerst beschickt wird, noch Luft enthält. Diese ist dann durch Gas auszutreiben, so daß ein leichtes unbenutzbares Gemisch entsteht.

Man tut dies gewöhnlich, indem man den Vorgang unter besonderer Aufsicht mehrmals wiederholt, bis entnommene Proben mit leuchtender Flamme brennen. Bei großen Gaßbehältern, die zum ersten Male beschickt werden, können leicht 4000 cbm Gas verbraucht werden, bis diese Sicherheit erreicht ist.

Im ganzen muß man also die explosiven Gemenge betreffs ihrer Gefährlichkeit schätzen und weiterhin die Mittel, ihre Entzündung zu vermeiden, in Betracht ziehen.

Was den ersten Punkt betrifft, so sind durchaus nicht alle Gemenge von Gas und Luft als explosiv zu bezeichnen. Jedes Leucht-

gas, das im Gebrauch ist, enthält etwas Luft. Solange gleiche Mengen von Gas und Luft oder ein geringer Überschuß von Luft vorhanden ist, verpuffen sie nur schwach. Erst wenn auf 1 Teil Gas 5 Teile Luft kommen, tritt Verbrennung mit Heftigkeit ein. Da 5 Teile Luft etwa 1 Teil Sauerstoff enthalten, läßt sich die Sache auch so bezeichnen: erst wenn ein dem Leuchtgase gleiches Volumen Sauerstoff, in Form von Luft, vorhanden ist, verbrennt das Gas mit Explosion.

Daraus folgt, daß die Menge explosiver Mischung in dem ummauerten Raume nicht groß werden und keine weitgehenden Folgen haben kann.

Was dann die Mittel betrifft, die Entzündung aller derartigen Gemenge zu vermeiden, so sind diese vollkommen zur Hand.

Es ist daher im allgemeinen die Ansammlung von Gas in solchen Behältern nicht als etwas Bedenkliches anzusehen, obwohl besondere Unglücksfälle vorkommen können.



Fig. 177. Sicherheitslampe.

Das Hauptmittel, die Entzündung von Gemengen, die möglicherweise heftige Erscheinungen zeigen können, zu vermeiden, ist, daß die betreffenden Gebäude, insbesondere also die Gasbehältergebäude, nur mit Sicherheitslampen betreten werden.

Diese Lampen haben eine allgemeinere Bedeutung. Sie beruhen auf der von Humphrey Davy gemachten Beobachtung, daß brennende Gase beim Durchgange durch ein metallisches, feines Netz so stark abgekühlt werden, daß sie erlöschen. Das Netz verhindert also das Fortbrennen. Man kann auf der anderen Seite des Netzes brennbare Gase mit den gewöhnlichen Mitteln entzünden; aber die Flamme, die durch das Netz davon getrennt ist, entzündet sie nicht.

Natürlich wird das Netz selbst heiß, wenn die brennenden Gase dagegen strömen; wenn es aber in passender Weise als Mantel angebracht ist, schützt es dauernd.

Darauf beruht die sogenannte Davysche Sicherheitslampe.

In derselben werden die Verbrennungsprodukte durch einen besonderen Zylinder aus Glas nach oben geführt. Die Luft tritt durch den Drahtmantel ein, geht zwischen diesem und dem Glaszylinder nach unten und von da zur Flamme (vgl. Figur 177).

Die Flamme in solcher Lampe zuckt, wenn mit der Luft auch brennbare Gase zutreten, weil kleine Verpuffungen eintreten. Sie gibt also Warnungszeichen. Aber die außerhalb befindlichen Gase werden nicht entzündet.

Wenn nun diese Lampen nicht immer den erwarteten Schutz bieten, so hat das zweierlei Gründe: erstens, daß sie unrichtig benutzt werden, und zweitens, daß andere Verhältnisse vorliegen, namentlich diejenigen der Kohlenbergwerke.

Was die unrichtige Benutzung der Lampen betrifft, nämlich der Umstand, daß sie an gefährlicher Stelle geöffnet werden, so kann man das Öffnen unmöglich machen, indem der Aufseher mit passendem Schlüssel die Lampe verschließt und die Zündung im Innern stattfindet.

Dazu bieten Zündpillen mit Phosphor, welche durch Schlag oder Reibung entzündet werden, die Möglichkeit und ebenso die Cereisenzünder, welche durch Reibung leichtentzündliche Cereisenteilchen abgeben, deren Entzündung noch durch beigemischte Sauerstoffträger erleichtert wird.

Als andere Verhältnisse kommen folgende in Betracht.

In Bergwerken sind, abgesehen von den Lampen, die Sprengschüsse zu berücksichtigen. Diese sind meistens die Ursache der Entzündung von Gasgemischen. Aber auch die Lampen bieten in Kohlenbergwerken keinen genügenden Schutz, weil feine Kohlenpartikel durch das Netz ins Innere gelangen, dort glühend werden und im glühenden Zustande nach außen kommen können.

Kohlenstaub hat ferner die Wirkung, Gasgemenge, die als solche nicht explosiv sind, z. B. Luft mit 3—4 % Leuchtgas, explosiv zu machen [1]).

Damit ist aber bei den Gasbehältern nicht zu rechnen.

Das Endergebnis dieser Betrachtung ist also: der Gasbehälter als solcher birgt bei normalem Betriebe keine große Gefahr. Besondere Schwierigkeiten können durch Austreten von Gas eintreten, wenn dieses sich mit viel Luft vermengt und dann entzündet wird. Auch dann werden Explosionen vermieden, wenn die Sicherheitslampen richtig im Gebrauch sind.

Der erste Zweck des Behälters ist, Gas zu sammeln; dies führt bei Unregelmäßigkeit des Verbrauchs zu sehr großen Behältern. Außerdem hat die Glocke des Behälters den nötigen Druck zu geben. Infolgedessen herrscht in allen Teilen der weit verzweigten Rohrleitung Druck.

Der Druck darf jedoch nicht stark werden, wenn nicht merkliche Verdichtung der »schweren Kohlenwasserstoffe« eintreten und der Wert des »Leuchtgases« vermindert werden soll. Diese Verdichtung erstreckt sich zuerst auf die Dämpfe von Benzol und Naphthalin, so daß schon

[1]) Vgl. Engler, Chemiker-Zeitung 1907, Nr. 28.

durch einen Druck von 5—6 Atmosphären die Leuchtkraft erheblich vermindert wird. Acetylen erfordert einen Druck von 21,6 Atmosphären bei 0° und Äthan noch mehr; sie bleiben also bei 6 Atmosphären im Gase.

Daraus folgt zunächst, daß man Leuchtgas nicht, wie Kohlensäure usw., durch starken Druck in eisernen Flaschen verdichten und dann zur Beleuchtung benutzen kann. Es wird wohl im gepreßten Zustande versendet, weil man Luftballons damit füllt, aber nicht für Lichtwirkung; diese wird schon vermindert, wenn das Gas in langen Leitungen einer starken Kälte ausgesetzt bleibt.

Deshalb muß man das Leuchtgas aus Steinkohlen durch Rohrleitungen führen, die nur wenig Druck haben und tief zu legen sind, damit die Kälte keinen großen Einfluß hat. Immerhin bilden sich in diesen Leitungen im Laufe der Zeit störende Absätze, namentlich von Naphthalin.

Man hat daher auch schon besondere Absorptionsmittel für Naphthalin, z. B. flüssige Kohlenwasserstoffe, an passender Stelle eingeschaltet, um Naphthalin dem Gase nach Bedarf zu entziehen, bevor es dem Verkehr übergeben wird. Diese werden in Trommeln, wie sie bei Absorption wasserlöslicher Stoffe erwähnt wurden, angewendet.

Vor Allem folgt aber aus dieser Betrachtung, daß Gase anderen Ursprungs, welche ihre Leuchtkraft hauptsächlich dem Acetylen verdanken, diese auch bei einem Druck von 6 Atmosphären und mehr nicht verlieren, so daß man sie im gepreßten Zustande mitführen und benutzen kann. Ein Beispiel dafür ist das »Fettgas« aus Petroleumrückständen, welches zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen dient, und das Acetylen selbst. (Näheres darüber folgt.)

Zunächst sind hier einige Bemerkungen anzuschließen betreffs der Untersuchung des Leuchtgases. Die Ermittelung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak im Leuchtgase wurde bereits erwähnt. Was die weitere Untersuchung betrifft, so ist bestimmend, daß man es nicht mit einem chemischen Individuum, sondern mit einem Gemenge zu tun hat. Dieses Gemenge zerfällt, wenn man von Verunreinigungen und Nebenstoffen absieht, in zwei wesentliche Gruppen:

1. Wasserstoff und Methan,
2. schwere Kohlenwasserstoffe.

Beide Gruppen von einander zu trennen, ist nicht schwer. Die Aufnahme der schweren Kohlenwasserstoffe, welche das Leuchten bedingen, erfolgt durch rauchende Schwefelsäure, ohne daß Wasserstoff und Methan beeinflußt werden. Man kann also durch Verbindung von zwei Eudiometeranalysen — vor und nach der Absorption der

schweren Kohlenwasserstoffe, welch' letztere im Eudiometer durch Einführung einer mit rauchender Schwefelsäure getränkten Kokskugel bewirkt wird — sich ein gewisses Bild von der Zusammensetzung des Leuchtgases verschaffen, d. h. das Verhältnis der Gruppen feststellen. Doch ist dies für den regelmäßigen Fabrikbetrieb zu umständlich im Vergleich mit dem Werte der Angaben, die dadurch erhalten werden.

Man wendet daher hauptsächlich physikalische Methoden an, um die wesentlichen Eigenschaften des Leuchtgases regelmäßig und schnell festzustellen.

Zunächst kommt die photometrische Bestimmung in Betracht, um die Haupteigenschaft, die Lichtstärke des Gases, zu ermitteln, in für jedes Licht gültiger, also für die heutigen Verhältnisse sehr wichtiger Weise. Denn heute findet ein Wettbewerb aller Arten von Beleuchtung, der schon besprochenen und der noch zu erwähnenden, statt.

Diese von R. W. Bunsen eingeführte Probe beruht auf der Beobachtung einer zum Teil durchscheinend gemachten Fläche — einer Scheibe oder eines viereckigen Schirmes —, wenn diese zwischen zwei Lichtquellen, eine von bekannter, die andere von zu messender Stärke, gebracht wird.

Solche Scheibe oder solchen Schirm stellt man her, indem man einen Papierschirm an kreisrunder Stelle mit Fett tränkt. Die letztere Stelle erscheint hell bei einseitiger Beleuchtung; der Unterschied verschwindet nur in einem bestimmten Falle, nämlich wenn die Stärke der Beleuchtung von beiden Seiten gleich ist. Verschiedene Lichtquellen aber, eine bekannte und eine zu messende, macht man in ihrer Wirkung gleich, indem man die Entfernung von dem Schirme verändert. Darin liegt die Messung.

Denn die Lichtstärken verhalten sich zueinander wie die Quadrate der Entfernung, d. h. wenn ein Licht in doppelter Entfernung ebenso wirkt wie ein anderes, ist es viermal so stark.

Demgemäß vergleicht man das auf seine Leuchtkraft zu prüfende Licht mit einem Normallicht, indem man beide auf den gegenüberstehenden Enden eines Maßstabes anbringt, in dessen Mitte der erwähnte Schirm angebracht ist (vgl. die Figur 178).

Das zu messende Licht wird entfernt oder genähert, bis die Wirkung gleich ist. Die Graduierung des Maßstabes liest man ab. Steht dann z. B. das Normallicht 10 cm von dem Schirme, die zu prüfende Gasflamme aber 30 cm, so ist die Stärke der letzteren gleich 3^2, d. h. gleich 9 Normallichtern.

Es kommt also in Frage, was als Normallicht gilt. Dafür hat R. W. Bunsen eine bestimmte Sorte von Stearinkerzen eingeführt. Da aber

die »Stearinsäure«, welche für diesen Zweck verwendet wird, ein Gemenge höherer Fettsäuren ist, kommen Veränderungen der Beschaffenheit vor, welche es richtiger erscheinen ließen, an Stelle des Gemenges ein chemisches Individuum zu setzen.

Daher benutzt man jetzt Amylacetat als ein mit leuchtender Flamme brennendes Individuum und stellt die Flamme auf eine bestimmte Höhe, wie Bunsen angegeben hat. Die Einheit heißt jetzt (nach v. Hefner-Alteneck) Hefnerkerze.

Dadurch ist die Methode bezeichnet, nach welcher man die Lichtstärke mißt, und zwar nicht allein diejenige des Leuchtgases, sondern aller im Gebrauch befindlichen Lichtarten.

Für die Beurteilung der Beschaffenheit des Leuchtgases kommt

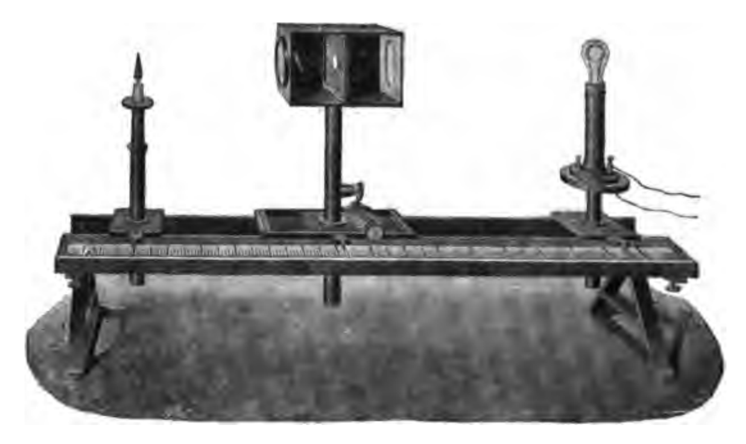


Fig. 178. Photometer.

außerdem noch folgendes in Betracht. Zunächst gibt das spezifische Gewicht einen so wichtigen Anhalt, daß es immer bestimmt wird. Faßt man zunächst die Hauptbestandteile ins Auge, so hat man, auf Luft bezogen, als spezifisches Gewicht von Wasserstoff 0,069 und von Methan 0,555, bei gleichen Mengen also $\frac{0,624}{2} = 0,312$.

Überwiegt der Wasserstoff in dem Gemenge, so ändert sich die Mittelzahl etwas, aber nicht viel. Machen z. B. Wasserstoff und Methan zusammen 80 % im Leuchtgase aus, und zwar so, daß Wasserstoff = 48 und Methan = 32 ist, also bei starker Abweichung, bleibt doch immer das spezifische Gewicht des Leuchtgases nach Entziehung der »schweren Kohlenwasserstoffe« gleich 0,3. Erst diese schweren Kohlenwasserstoffe bringen eine starke Abweichung hervor, z. B. beträgt das spezifische Gewicht des Berliner Leuchtgases 0,4—0,5.

Das höhere Gewicht rührt nur daher, daß wirklich schwere Verbindungen in geringer Menge darin enthalten sind. Es sind die unentbehrlichen »leuchtenden Bestandteile«, welche teils in Gasform, z. B. Äthan mit dem spezifischen Gewicht 0,97, teils in Form von Dämpfen beigemengt sind.

Es gibt nun für die Bestimmungen des spezifischen Gewichts sogenannte Gaswagen. Dies sind Wagebalken, welche einerseits einen von Gas durchströmten Ballon, andererseits einen Zeiger haben, wie die Figur 179 erkennen läßt.

Wenn der Ballon bei 760 Millimeter Quecksilberdruck und 15° C.

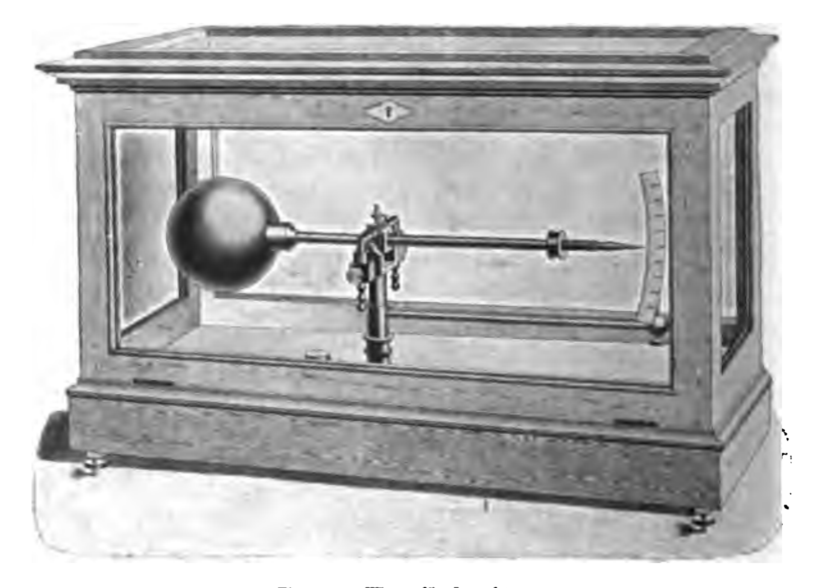


Fig. 179. Wage für Leuchtgas.

mit Luft gefüllt ist, zeigt der Zeiger auf die Mitte der Skala, d. h. auf 1,00. Man verdrängt nun die Luft durch Gas, indem man etwa 10 Liter durch die 2 Liter fassende Kugel strömen läßt. In etwa 10 Minuten ist die Verdrängung vollständig; man hat dann einen Ausschlag nach unten, der nach einiger Zeit sich nicht mehr verändert. Dann liest man z. B. 0,435 ab und hat nach Druck und Temperatur zu korrigieren.

Irgend welche Veränderungen im Betriebe werden durch solchen Apparat angezeigt, wenn man das Gas fortdauernd durchströmen läßt; dazu ist er besonders geeignet.

Gewöhnlich aber wird das Verhältnis der Gewichte von Gas und Luft daraus berechnet, daß die spezifischen Gewichte zweier Gase,

welche unter gleichem Drucke aus engen Öffnungen in dünner Platte ausströmen, sich wie die Quadrate der Ausströmungszeiten verhalten.

Man füllt also die zu messenden Gase in graduierte Zylinder, die in Wasser schweben, läßt sie durch Hähne von bestimmter Öffnung ausströmen und zählt die Sekunden, die z. B. 1 Liter Gas zum Ausströmen gebraucht. Das jedesmalige Ergebnis ist dann mit Normalzahlen zu vergleichen.

Damit sind die Verhältnisse, die bei der Darstellung des Steinkohlengases und bei der einfachsten Art der Benutzung desselben eintreten, angegeben — abgesehen vom Auerlicht.

Es ist weiter zu erörtern, daß wir andere Brenn- und Leuchtgase herstellen, um dann auf das Gasglühlicht als auf eine besondere Art der Benutzung des Leuchtgases zu kommen.

Andere Gase, die für Brenn- und Leuchtzwecke zu benutzen sind, lassen sich erstens durch trockene Destillation von Zellulose und unmittelbaren Abkömmlingen der Zellulose leicht herstellen. Wenn man Holz, Torf und Braunkohle ebenso zersetzt wie Steinkohle, erhält man brennbare Gase.

Es ist aber der Brennwert z. B. von Holzgas viel geringer als derjenige von Steinkohlengas, weil die Zellulose, d. h. der Hauptbestandteil des Holzes soviel Sauerstoff enthält, daß bei der trockenen Destillation viel Kohlensäure (58—65 %) entsteht. Daneben hat man freilich Wasserstoff (bis 4 %), Methan (bis 5 %) und Kohlenoxyd (30—35 %), also immerhin ein brennbares Gas von geringem Wert.

Dieses Gas ist für Beleuchtung in der bisher besprochenen nächstliegenden Weise nicht geeignet, weil es wenig schwere Kohlenwasserstoffe enthält.

Ebenso bleiben die aus Torf und Braunkohle zu erhaltenden Gase hinter dem Steinkohlengase zurück, wenn man den Brennwert vergleicht und an die gewöhnliche Art der Benutzung für Leuchtzwecke denkt. — Die neben dem Steinkohlengase für diesen Zweck zur Benutzung kommenden Gase sind also wesentlich anderen Ursprungs.

Zunächst gibt es »Naturgas«, welches besonders in Amerika in großem Umfange für Heizung und Beleuchtung verwendet wird. Das Naturgas entströmt dem Boden in großer Menge bei Erschließung der Petroleumquellen verschiedener Art, wird in Gasbehältern gesammelt, durch Rohrleitungen verteilt und benutzt.

Es besteht ganz vorwiegend aus Methan (90—97 %); daneben enthält es (10—3 %) Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure als Verun-

reinigungen. Es besitzt hohen Brennwert, aber kein Leuchtvermögen; deshalb sind die Amerikaner früh darauf gekommen, zu »karburieren«, d. h. dem brennbaren Gase schwere Kohlenwasserstoffe mitzuteilen.

Dies geschieht, indem man das Gas durch kohlenstoffreichere, flüssige Bestandteile des Erdöls durchleitet. Auch diese machen das Gas leuchtend, ebenso wie Acetylen, Benzol usw. es tun.

Für uns lag die Veranlassung, andere Leuchtgase darzustellen, zunächst darin, daß die Reinigung des rohen Steinkohlengases umständlich ist und nur dann lohnend wird, wenn man es mit großem Betriebe zu tun hat, so daß die Nebenprodukte zu verwerten sind; außerdem in dem Bedürfnis der Eisenbahnen.

Diese verlangen für die Beleuchtung ihrer Wagen ein Gas, welches sich stark zusammenpressen läßt, ohne an Leucht- und Heizkraft zu verlieren.

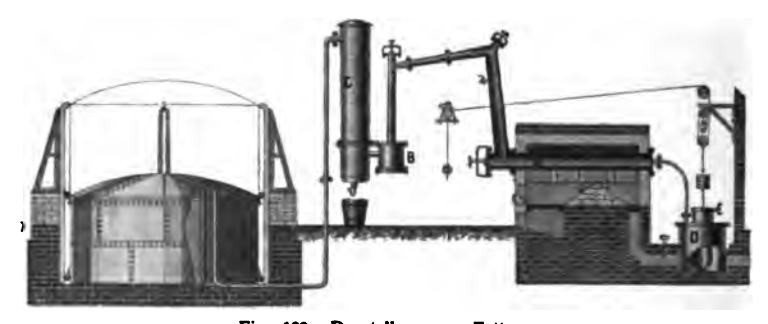


Fig. 180. Darstellung von Fettgas.

A Retorte; *B* Vorlage; *C* Kondensator; *D* Schmiedeeisener Petroleumbehälter; *E* Saug- und Druckpumpe.

Man stellt daher Leuchtgase dar, welche reiner sind als das Steinkohlenleuchtgas, so daß sie keiner umständlichen Reinigung bedürfen, und welche ferner durch Druck von einigen Atmosphären nicht wesentlich geschädigt werden, so daß sie auf beliebige Entfernung mitzunehmen sind.

Als eins dieser Gase ist in erster Linie das Fett- oder Petroleumgas, d. h. ein aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, die beim Raffinieren des rohen Erdöls gewonnen werden, beim Überhitzen entstehendes Gas zu nennen.

Wenn diese Rückstände insofern rein sind, als sie keine Schwefel- und Stickstoffverbindungen enthalten, so erhält man durch Einspritzen derselben in glühende Retorten ein brauchbares Leuchtgas (vgl. Fig. 180).

Das Gas ist — unter der gemachten Voraussetzung — frei von Stickstoff und Schwefelverbindungen. Man braucht daher keine Reinigung, sondern nur Absperrung gegen das Zurücktreten durch einen Ölverschluß und Verdichtung des mitgerissenen Öles durch Luftkühlung. Das Gas enthält z. B. Wasserstoff (25 %) und Methan (43 %) . . . . = 68 %, schwere Kohlenwasserstoffe, darunter besonders Acetylen . . = 32 %, während das Steinkohlenleuchtgas nur 5 % des letzeren enthält.

Es setzt kein Naphthalin und wenig Teer ab, wird auch durch Pressen nicht wesentlich verändert, wie die leuchtende Flamme des unter Druck stehenden Gases zeigt.

Die Darstellung ist einfach, wie die Zeichnung erkennen läßt. Man spritzt die Öle in eine glühende Retorte, indem man durch ein Uhrwerk reguliert. Das Gas tritt nach Abkühlung mittelst Luft in einen Ölverschluß, von da nochmals in Kühlung, sondert etwas Teer ab und geht dann zum Gasbehälter.

Bei der Benutzung solcher Gase stellt sich aber gleich das Bedürfnis nach besonderen Brennern heraus. Man kann sie nicht an den gewöhnlichen Lampen brennen, weil infolge des Kohlenstoffreichtums zu starkes Rußen eintritt.

Diesen »reinen« Petroleumrückständen im wesentlichen gleich, d. h. nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, sind die bei der Herstellung des Paraffins (siehe dort) gewonnenen schweren Öle, bekannt als »Paraffinöle«.

Auch fette Öle können in dieser Weise zur Gasbildung benutzt werden; sie liefern »Öl- oder Fettgas«. Dabei ist immer der Zersetzungsapparat dem besonderen Rohstoff anzupassen, die Reinigung aber ebenso einfach.

Für Paraffinöle z. B. paßt am besten eine stehende Retorte, an deren Wänden man das Öl, das an verschiedenen Stellen durch Trichter mit Absperröhren zugeführt wird, niederfließen läßt. Bei dem gezeichneten Apparate (Fig. 181) sind vier solcher Trichter anzunehmen. In die Retorte ist das Rohr eingesetzt, welches die Gase ableitet.

Man kann bequem 100 Kilogramm Öl in vier Stunden vergasen und erhält hieraus 62 Kubikmeter Gas von hoher Leuchtkraft.

Es findet Waschung mit Wasser statt. Außerdem muß man Gelegenheit zum Absetzen von etwas Koks und Ruß geben. Solche Betriebe findet man in weitabliegenden Fabriken, für welche eine Anlage für Steinkohlenleuchtgas nicht lohnt.

Auch die Darstellung des sogenannten Fettgases, welches zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen dient, geschieht, indem man Rückstände von der Petroleumbereitung durch trockene Destillation zersetzt. Nur

sind diese Rückstände, infolge des gesteigerten Bedarfs, nicht mehr so rein, wie zunächst angenommen wurde.

Die Verarbeitung wird infolgedessen etwas anders. Man führt sie durch Ölpumpen einem Retortenofen zu, in welchem zwei gußeiserne Retorten übereinanderliegen und durch Koksfeuerung erhitzt werden, wie die Figur 182 erkennen läßt.

Das Öl tritt zuerst durch ein mit Hahn versehenes, enges Rohr in die obere Retorte und verdampft. Die Dämpfe ziehen durch ein Verbindungsstück in die untere, stärker erhitzte Retorte und werden dort zersetzt, so daß hauptsächlich Gase entstehen, welche zu reinigen sind, wie folgt.

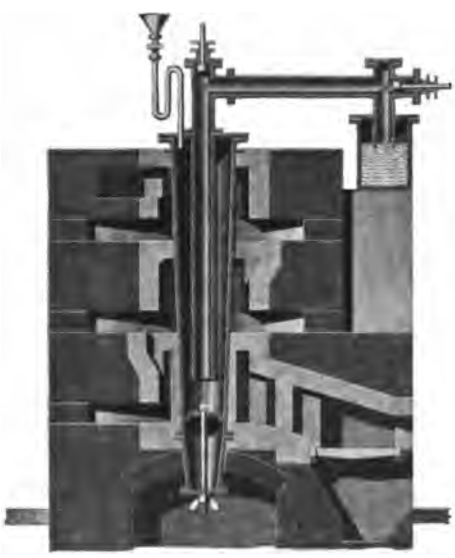




Fig. 181. Retorte für Paraffinöle.

Die erste Vorlage ist mit Wasserkühlung versehen, so daß sich die Hauptmenge des durch die Zersetzung entstandenen Teers absetzt und von dort in einen Sammelbehälter geleitet wird.

Dann folgen Kondensatoren, in welchen das Wasser verdichtet wird, ferner Reiniger, mit Sägespänen und Rasenerz beschickt, welche die letzten Spuren von Teer sowie Kohlensäure und Schwefelverbindungen zurückhalten. Kurz, man reinigt nach dem Muster von Steinkohlengas. Das gereinigte Gas tritt durch einen Gasmesser in die Glocke mit Wasserabsperrung.

Von dort wird das Gas — allein oder gemischt (siehe Acetylen) — durch Kompressionspumpen angesaugt und mit einem Überdruck von 10 Atmosphären in zylindrische Behälter gedrückt. Bei dieser Kompression scheiden sich einige flüssige Kohlenwasserstoffe ab, die in ein besonderes Gefäß abgeführt werden.

Das Gas bleibt leuchtend, weil es einen erheblichen Gehalt an Acetylen hat, obwohl dieser Gehalt nicht immer den angeführten

Zahlen entspricht. Da das Acetylen erst durch einen Druck von 21 Atmosphären flüssig wird, bewirken 10 Atmosphären keine wesentliche Verminderung der Leuchtkraft, und andererseits nimmt das auf 10 Atmosphären Druck gebrachte Gas so geringen Raum ein, daß es allgemein im Eisenbahnverkehr mitgenommen und benutzt werden kann.

Wie die Leuchtkraft, so wird auch die Verbrennungstemperatur



Fig. 182. Doppelretorte für Fettgas.

durch den Gehalt des Gases an Acetylen erhöht. So kommt es, daß der Vorzug dieser acetylenreichen Gase auch dann bestehen bleibt, wenn die Beleuchtung mit Hülfe der bald zu besprechenden Glühkörper bewirkt wird.

Von den sogenannten schweren Kohlenwasserstoffen, welche das Leuchten der Gase bei gewöhnlichem Brennen bedingen, tritt also das Acetylen in den Vordergrund. Es hat den Vorzug, durch mäßigen

Druck nicht verdichtet zu werden; deshalb gewann die Möglichkeit, Acetylen als solches technisch darzustellen, alsbald in diesem Zusammenhange ihre Bedeutung.

Die allgemeinere Benutzung dieses schweren Kohlenwasserstoffes hängt aber noch von anderen Dingen ab, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Eigenschaften des Acetylens.

Das Acetylen — C_2H_2 — brennt mit weißer, heller Flamme. Es scheidet soviel Kohlenstoff ab, daß sich Metallbrenner leicht durch Ruß verstopfen. Es bildet bedeutend mehr explosive Gemenge mit der Luft als Steinkohlengas. Während Steinkohlengas nur explodiert, wenn es mit der 5—13 fachen Menge Luft gemischt ist, sind Gemenge von Acetylen und Luft schon gefährlich, wenn die Luft etwas mehr als das Gas ausmacht, nämlich vom Verhältnis 4:5 ab; sie bleiben gefährlich in allen weiteren Verhältnissen bis zur Grenze 4:80, also bis die Luft zwanzigmal so viel wie das Gas beträgt.

Da man nun bei der allgemeinen Benutzung in Wohnungen usw. nicht immer die Sicherheitslampen anwenden kann, die gegen besondere Vorkommnisse schützen, so leitet sich daraus ein gewisses Bedenken ab.

Ferner bildet Acetylen mit einigen Metallen Verbindungen explosiver Natur; z. B. ist Acetylensilber sehr explosiv und die Kupferverbindungen einigermaßen. Daraus entstehen Schwierigkeiten bezüglich der anzuwendenden Ventile, die nicht unüberwindlich sind, aber doch die Einführung erschweren, um so mehr, als man bisher nicht gut reines Acetylen herstellen kann, also die Nebenstoffe noch Besonderes veranlassen.

Das Acetylen ist gut löslich in Aceton. Die Lösung kann man auch von porösen Stoffen aufnehmen lassen; sie ist dann völlig ungefährlich. Acetylen ist durch höheren Druck zu verflüssigen und büßt dadurch nichts von seiner Leuchtkraft ein. Die Flüssigkeit zerfällt aber unter Umständen in Kohlenstoff und Wasserstoff, so daß die Behälter, in denen sie versendet wird, auf sehr hohen Druck (250 Atmosphären) geprüft sein müssen. Auch dürfen sie nur Ventile aus Stahl haben, damit keine explosiven Verbindungen entstehen können.

So kommt es, daß Acetylen den schärfsten Bedingungen beim Versande unterworfen ist (vgl. Eisenbahn-Verkehrsordnung).

Die Darstellung des Acetylens beruht auf der Zersetzung des Calciumkarbids durch Wasser. Diese im reinen Zustande kristallinische Verbindung wurde zuerst von Fr. Wöhler 1862 als graue Masse erhalten. Er erhielt »Kohlenstoffcalcium« aus einer Legierung von Zink und Calcium durch Erhitzen mit Kohle und charakterisierte es unter anderem durch die Entwicklung von Acetylen bei Zusatz von Wasser.

Reineres Karbid, der Formel CaC_2 mehr entsprechend, erhielten 1894 Bullier und Moissan und zwar aus Kalk, indem sie 170 Teile Kalk mit 100 Teilen Zuckerkohle im elektrischen Ofen 15 bis 20 Minuten lang einem Strome von 350 Ampère und 70 Volt aussetzen.

Der Hauptvorgang ist:

$$\underset{\text{Kalk}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{3C} = \underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Da aber die Temperatur bis zu 4000° steigt, kommen Nebenvorgänge in Betracht.

Zunächst bildet sich leicht, aus Eisenteilen und Sand, Ferrosilizium, ein das Gewicht stark erhöhendes und unbrauchbares Nebenprodukt. Ferner ist das Karbid meistens durch Phosphorcalcium verunreinigt, welches aus Phosphaten des angewendeten Kalkes oder der Koksasche entsteht.

$$\underset{\text{Calciumphosphat}}{Ca_3P_2O_8} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{8C} = \underset{\text{Phosphorcalcium}}{Ca_3P_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{8CO}$$

Außerdem kann es Aluminiumsulfid, Al_2S_3, welches aus Aluminiumsilikat bzw. dem daraus reduzierten Siliziumkarbid und Sulfaten oder Sulfiden entstanden ist, und Magnesiumstickstoff (aus der Magnesia des Kalkes) enthalten. Alle diese, nur in geringen Mengen vorhandenen Nebenstoffe liefern störende Beimengungen in das Acetylen. Denn dieses wird durch Wasser gebildet.

$$\underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + \underset{\text{Ätzkalk.}}{Ca(OH)_2}$$

Wasser aber bildet aus Phosphorcalcium, Aluminiumsulfid und Magnesiumstickstoff: Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak. Der erstere ist fast immer vorhanden, hat sehr störenden Geruch und ist giftig. Auch die anderen Gase wollen berücksichtigt sein, so daß eine Reinigung des Rohacetylens nötig wird.

Man bewirkt die Oxydation der zu entfernenden Beimengungen durch Chlorkalk und dgl., kurz durch eine oxydierende Reinigungsmasse.

Diese im elektrischen Ofen unvermeidlichen Nebenbildungen von Ferrosilizium und Phosphorcalcium lassen es wünschenswert erscheinen, daß ein anderes Verfahren zur Herstellung von Karbid ausgearbeitet wird.

Besondere Überlegung erfordert außerdem noch die Herrichtung von Apparaten, in welchen große Mengen von Acetylen entwickelt werden können, ohne daß dieses entweicht und explosive Gemische bildet.

Dabei kann man zunächst fragen, ob es besser ist, den Apparat mit Wasser zu beschicken und das Karbid einzutragen oder umgekehrt zu verfahren. Im ersteren Falle ist es kaum zu vermeiden, daß mit dem von Zeit zu Zeit einzutragenden Karbid immer wieder Luft ein-

geführt wird. Im anderen Falle, d. h. wenn man den Apparat mit Karbid beschickt, zuerst eine Atmosphäre von Acetylen herstellt und Wasser nach Bedarf zutropfen läßt, steigt die Temperatur auf eine ganz bedenkliche Höhe.

Dadurch werden zugleich alle Beimengungen zersetzt, so daß die Menge der Nebenprodukte im entwickelten Gase größer wird als sonst. Apparate, wie sie für Schwefelwasserstoffentwicklung und für Kohlensäure dienen, sind demnach von vornherein ausgeschlossen.

Deshalb verfährt man gewöhnlich nach der erstbezeichneten Methode, läßt Karbid in Wasser fallen und hält die Temperatur niedrig, wie folgt.

In dem Gasentwickler befindet sich ein Rost, auf welchem das zerkleinerte Calciumkarbid durch ein mit Absperrung versehenes Rohr aufgebracht wird. Dieses Rohr hat eine Ableitung bis über das Dach, damit kein Acetylen in den Arbeitsraum gelangen kann, wenn die Absperrung nicht völlig genügen sollte.

In dem Gasentwickler kommt das Karbid mit Wasser zusammen, und zwar wird nur so viel Wasser in dem Apparate angesammelt, wie zur Zersetzung und Kühlung nötig ist, obwohl beständiger Zufluß stattfindet.

Die Regelung geschieht in der Weise, daß in gewisser Höhe über dem Rost ein Überlaufrohr angebracht ist, durch welches während des Betriebes immer etwas Wasser abläuft.

In der Figur 183 sind das Überlaufrohr, das mit Absperrung versehene Rohr, der Rost und der Sammelraum für das Acetylen zu erkennen [1]).

Aus dem Entwickler tritt das Gas in einen Kühler, in einen Wäscher und in einen mit Sägespänen oder Kieselgur beschickten »Reiniger«, welcher die oben angeführten Oxydationsmittel enthält. Erst dann tritt es in den Gasmesser und Gasbehälter (Glocke).

Für kleinere Versuche kann man — mit der nötigen Vorsicht — einfachere Apparate benutzen; z. B. ein zylindrisches Gefäß mit Wasser, in welches man passend hergerichtete Büchsen einsetzt. In die Büchsen kommt Karbid, natürlich nicht ganz ohne Luft.

Deutlich bemerkt man den Geruch nach Phosphorverbindungen, wenn das entwickelte Gas ohne besondere Reinigung in den Gasbehälter übertritt.

Unter allen Umständen braucht man besondere Brenner, um das Acetylen richtig zur Wirkung zu bringen.

---

[1]) Für nähere Angaben vgl. J. H. Vogel: Acetylen (Leipzig 1911) 93.

Man läßt immer mehrere Öffnungen gegeneinander münden, so daß sich durch Zusammenströmen eine flache Flamme bildet, welche der Luft bedeutenden Zutritt gestattet. Trotzdem macht sich das Rußen der Flamme zuweilen nach längerer Brenndauer bemerklich, bei Specksteinbrennern wenig. Im übrigen hat man ein sehr helles, schönes Licht. Außerdem liegen große Vorzüge darin, daß das

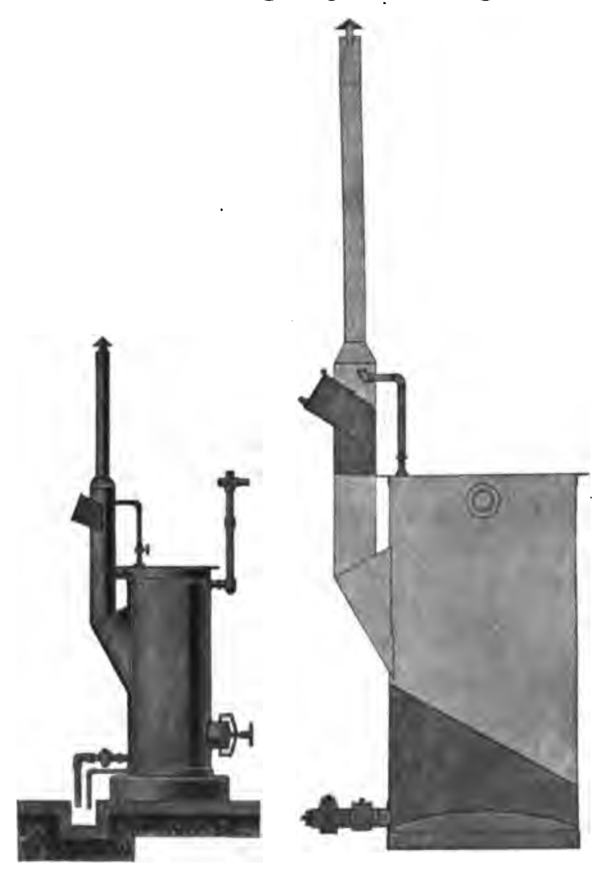


Fig. 183. Acetylenapparat.

Kaliber der Leitungsröhren sehr unbedeutend wird im Vergleich mit den für Steinkohlengas gebrauchten, daß man die nötigen Apparate in kleinem Raume unterbringen kann und das Gas ohne Schaden stark verdichtet werden kann.

Auch ist die Bedienung der Lampen einfach, so daß in gewisser Beziehung diese Beleuchtung vortrefflich ist. Mit dem einfachsten Apparat erzielt man ein den meisten Anforderungen genügendes Licht.

Die mit der Benutzung verbundenen Gefahren werden viel geringer, wenn man Acetylen mit anderen Gasen mischt. Deshalb ist hauptsächlich für Eisenbahnwagen ein Gemisch von 3 Volumen »Fettgas« mit 1 Volumen Acetylen in Benutzung.

Es gibt aber auch kleine Städte, welche mit Acetylen allein beleuchten, und diese brauchen natürlich Rohrnetze von erstaunlich geringem Kaliber.

In einzelnen Fällen dienen Acetylen und Sauerstoff zur Erzielung besonders hoher Temperaturen. Im ganzen ist aber doch die Benutzung von Acetylen hinter den ursprünglich gehegten Erwartungen zurückgeblieben.

Gasglühlicht.

Alle bisher besprochenen Arten von Gasbeleuchtung haben etwas Gemeinsames: das Licht entsteht dadurch, daß Kohlenstoff in der Flamme zur Ausscheidung kommt und ins Glühen gerät.

Dieser Vorgang ist es, welcher das Leuchten der Flammen bedingt. Er vollzieht sich ebenso in der Flamme der Kohlenwasserstoffe aus Erdöl, wie an der brennenden Stearin- und Paraffinkerze.

Die allmähliche Entwicklung dieser Art von Gasbeleuchtung führt gewissermaßen auf das Acetylen hin. Acetylen spielt eine wesentliche Rolle in dem Steinkohlengase und in dem Fettgase; die Darstellung des Acetylens selbst und seine Benutzung liefert daher die günstigsten Bedingungen, welche sich aus diesem Zusammenhange ergeben.

Daneben gibt es eine andere Entwicklung, die schon zu allgemein anerkanntem Ergebnis geführt hat und bedeutend weiterführen kann. Diese Entwicklung geht davon aus, daß der glühende Körper, welcher leuchtet, nicht Kohlenstoff zu sein braucht.

Es entsteht also die Frage, welche Stoffe durch allgemein benutzbare Flammen so erhitzt werden können, daß eine genügende Lichtwirkung entsteht. Dadurch eröffnet sich ein weites Feld.

Die Aufmerksamkeit ist dabei zunächst auf die in der Flamme erzielte Temperatur zu richten; denn es ergibt sich gleich, daß die Temperatur von Flammen, in welchen Kohlenstoff zur Ausscheidung kommt, nicht genügt, um andere Stoffe so zu erhitzen, daß sie leuchten. Auch stört die Kohlenstoffausscheidung jede andere Lichtwirkung.

Nun hat R. W. Bunsen schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts ein einfaches Verfahren angegeben, die Temperatur der Gasflamme zu erhöhen, indem er das Gas vor dem Brennen mit Luft vermischte und das Erglühen von Kohlenstoff vermeidend, alles zugleich verbrannte,

so daß die in diesem Zusammenhange höchstmögliche Temperatur erreicht wurde.

Der Bunsenbrenner war also die Vorbedingung für die Einführung einer Beleuchtung mit Steinkohlengas, bei welcher nicht Kohlenstoff leuchtet, sondern etwas anderes.

Allerdings ist die Temperatur des Bunsenbrenners noch eine verhältnismäßig geringe. Deshalb gibt es nur wenige Stoffe, welche dabei genügend leuchten.

Dies führt auf das Glühlicht, welches Auer von Welsbach 1886 erfunden hat, auf die Benutzung gewöhnlichen Steinkohlengases und seltener Metalloxyde.

Die seltenen Metalloxyde sind die von Thor und Cer; beide müssen in einem gewissen Verhältnis vorhanden sein, um die höchste Wirkung hervorzurufen, während die anderen etwa benutzten Erden unwesentlich sind. Thor und Cer werden jetzt aus dem in Carolina und Brasilien gefundenen Monazit als Nitrate hergestellt.

Der Monazit, wesentlich Phosphate der seltenen Erden enthaltend, mit 3—5 % Thorerde, wird zunächst durch Schwefelsäure aufgeschlossen. Darin tritt die allgemeine Zerlegung der Phosphate hervor. Dann reinigt bzw. trennt man mit Hilfe der Oxalate und stellt die einzelnen Nitrate daraus her.

Die Entwicklung dieser Industrie spiegelt sich in der Veränderung der Preise der Erzeugnisse. Insbesondere ist das Thornitrat ganz zugänglich geworden durch das Sinken des Preises. Noch im Jahre

1894 kostete 1 kg Thornitrat 1900—2000 Mk.
1904 „ 1 „ „ 45—53 „ [1])

Das Thornitrat wird mit Cernitrat in dem Verhältnis gemischt, daß beim Zersetzen der Nitrate durch Glühen zurückbleibt:

98—99 % Thoriumoxyd (ThO_2),
2— 1 % Ceroxyd (CeO_2).

Dieses Gemenge erhält man in der Form des als Glühkörper zu benutzenden sogenannten Strumpfes durch folgendes Verfahren.

Ein feines, sorgfältig gereinigtes Tüllgewebe wird mit einer Lösung der Nitrate von Thor und Cer getränkt. Der auf Glasgestellen getrocknete Strumpf erhält eine regelmäßige, zylindrische Form, wenn man ihn über ein zylindrisches Holz zieht, ausreckt und nachher trocknet, indem man ihn an einem eisernen Draht aufhängt. Erhitzt man dann mit einer gewöhnlichen Flamme den oberen Teil, so verbrennt das

---

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1906, Nr. 1, S. 6.

Tüllgewebe auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, indem ein seiner Form entsprechendes Aschenskelett von Thoroxyd und Ceroxyd zurückbleibt. Dieses ist aber für den Gebrauch viel zu zerbrechlich.

Man macht es fester durch Erhitzen auf höhere Temperatur, die durch Preßgas, d. h. durch Leuchtgas, dem viel Luft zugepreßt wird, also durch eine Lötrohrwirkung hervorgerufen wird.

Wenn es besonders darauf ankommt, die Glühstrümpfe gleichmäßig in der Form zu machen, so zieht man sie beim Abbrennen auf Drahtnetze, welche genau die Form der Glühkörper und einen unbedeutend geringeren Durchmesser haben, leitet erst Gas in diese aus Drahtnetz hergestellten Formen, nachdem man die zu härtenden Glühkörper aufgesetzt hat, dann gepreßte Luft und zündet an.

Auch die Schwierigkeit der Versendung fertiger Glühkörper ist dadurch beseitigt, daß man sie für den Transport mit Kollodium überzieht, welches beim Gebrauche wieder abbrennt.

So erhält man zunächst die allgemein gebräuchlichen Glühkörper, die ein Licht von 70—80 Hefnerkerzen ausstrahlen, also die mehrfache Helligkeit eines Schnittbrenners mit Kohlenstoffausscheidung bei gleichem Gasverbrauch haben. Durchschnittlich wird mit der gleichen Menge Steinkohlengas unter Anwendung von Bunsenbrenner und Glühstrumpf die fünffache Helligkeit erzeugt wie mit gewöhnlichen Gasbrennern.

Wenn man sich also mit der Helligkeit begnügen wollte, die man früher hatte, so brauchte man nur ein Fünftel des Gases. Gewöhnlich wird jetzt die doppelte Helligkeit hergestellt und dadurch gegen früher die Hälfte des Gases erspart, wenn man die Kosten der Strümpfe mit einrechnet.

Gewöhnliche Glühkörper dieser Art sind in gleicher Weise für Spiritusbrenner zu verwenden, und zwar hat der zu benutzende Spiritus meistens 90 %, zuweilen sogar nur einen Alkoholgehalt von 85—90 %.

Große Anstrengungen werden gemacht, sie für Petroleumglühlicht benutzbar zu machen. Doch bedarf es dazu besonderer Vorrichtungen, namentlich gepreßter Luft, welche die Petroleumdämpfe mitführt.

Obwohl dies für Petroleum noch fraglich ist, gewinnt die Preßluft in dem ganzen Zusammenhange Bedeutung. Sie tritt dem eben schon erwähnten Preßgase zur Seite. Wenn man die Luft oder das Gas oder beide unter höherem Druck zuführt, so steigert man die Wirkung, weil in der Zeiteinheit eine größere Menge von Gas verbrannt wird.

Dies ergibt eine bedeutende Steigerung der Helligkeit. Es hat

unter Benutzung von Leuchtgas dazu geführt, daß man durch Gasglühlicht die Helligkeit des elektrischen Bogenlichtes hervorbringt.

Es geschieht im wesentlichen mit Preßgas dadurch, daß man das Gas unter Druck zuführt und in der Zeiteinheit größere Mengen zur Verbrennung bringt. So ist die taghelle Beleuchtung großer Plätze, z. B. des Alexanderplatzes in Berlin ermöglicht worden; es besteht kein Hindernis, Lichtstärken von 4000 Hefnerkerzen, überhaupt beliebige, mit Hilfe von Gas zu erzielen.

Natürlich sind dafür besondere Stationen, die das Gas unter gewöhnlichem Druck entnehmen und als Preßgas wieder abliefern, erforderlich. Die Fortschritte bestehen aber nicht allein in der Verstärkung des Lichtes, sondern auch in Verbesserungen der Glühkörper und Ersparnis im Gasverbrauch bei gleicher Lichtstärke.

Die anfangs aus Baumwolle hergestellten Glühkörper macht man jetzt aus Ramiefaser oder aus Viskose, so daß sie widerstandsfähiger werden. Den Gasverbrauch mindert man dadurch, daß die Glühkörper nach unten hängend angebracht werden.

Zur Erklärung des im ganzen sehr auffallenden Erfolges mit Glühkörpern sind wohl Kontaktwirkungen heranzuziehen. Es hat sich gezeigt, daß Ceroxyd die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei 350° bewirkt, während sie sonst erst bei 650° erfolgt. Es bewirkt also auch eine rasche und intensive Verbrennung der Flammengase, so daß ungewöhnlich hohe Temperaturen in der Bunsenflamme und damit unerwartete Glühwirkungen eintreten.

Dazu kommt die Eigentümlichkeit, welche Thoriumnitrat beim Veraschen zeigt; es bläht sich dabei auf, ähnlich dem Rhodanquecksilber, so daß eine große feinfaserige, schaumige Masse entsteht. Auf dieser Masse verteilt sich nun die geringe Menge des Ceroxyds — entsprechend der ebenfalls sehr geringen Menge des Kohlenstoffs, der in der gewöhnlichen Leuchtflamme zum Glühen kommt. Die katalytische Wirkung des feinverteilten Ceroxyds bringt dann die Lichtwirkung hervor. Diese Erklärung muß vorläufig genügen, bis man eine bessere findet.

Die Gruppe der seltenen Erden ist in Anbetracht dieses Verhaltens der Gegenstand vieler Versuche geworden. Ein schöner Erfolg ist auf dem Gebiete der elektrischen Beleuchtung erzielt worden: die Nernst-Lampe hat einen Glühkörper aus 85% Zirkonerde und 15% Yttererde, welche durch etwas Scandium zu schnellerem Erglühen gebracht werden. Die Gasbeleuchtung scheint aber durch Erhöhung der Flammentemperatur noch weiter fortschreiten zu können.

Ein weites Feld eröffnet sich dadurch für die erfinderische Tätigkeit. Denn wie die seltenen Erden in der Bunsenflamme, leuchten

Kalk und Magnesia in der Knallgasflamme. Es handelt sich also um die Herstellung höherer Flammentemperaturen, damit man allgemein zugängliche Stoffe an Stelle der seltenen verwenden kann.

In der Knallgasflamme, d. h. durch Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff, kann man bekanntlich starke Zylinder von Kalk oder Magnesia zur Weißglut bringen und ein Licht hervorbringen, welches dem elektrischen Bogenlicht gleichkommt. Dieser Vorgang der Beleuchtung ist zugleich insofern ideal, als das einzige Produkt der Verbrennung Wasser ist.

Die Temperatur, die durch Verbrennung von Acetylen in Sauerstoff zu erzielen ist, übertrifft noch diejenige der Knallgasflamme. Sie wird bereits für einige Zwecke — nämlich zum Schweißen von Eisen — (autogenes Schweißen) angewendet. Für Lichtwirkung kann man von Wasserstoff und Acetylen absehen. Schon mit Hilfe von Sauerstoff wird bei Verbrennung von gewöhnlichem Leuchtgas eine so hohe Temperatur erzielt, daß kleine Kalkzylinder in Weißglut versetzt werden und ein helles Licht ausstrahlen (Drägerlicht). Für einzelne Zwecke, wenn es auf die Kosten des Sauerstoffes nicht ankommt, oder wenn elektrisches Bogenlicht nicht anwendbar ist, findet dies schon Anwendung, z. B. bei der Kinematographie.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Beleuchtung mit Hilfe der dazu geeigneten Gase sind also nicht weniger bemerkenswert, als die bei elektrischer Beleuchtung gemachten. Besonders aber sieht man, daß durch alle neueren Beleuchtungsarten das Alte nicht überflüssig geworden ist. Trotz aller Verbesserungen des Gasglühlichtes braucht man immer noch Gaslampen, die ohne Glühkörper sofort leuchten.

So ist es auf dem ganzen Gebiete der Beleuchtung. Durch das elektrische Licht ist die Stearinkerze nicht überflüssig geworden und die Petroleumlampe erst recht nicht. Das Neue wird von der Praxis willig aufgenommen, aber das Alte behält für viele Zwecke sein Recht.

Wie zu Anfang gesagt, dienen brennbare Gase nicht nur für Beleuchtung, sondern auch zur Erzeugung von Kraft und Wärme. Wir gehen also von den für Leuchtzwecke hergestellten Gasen auf eine andere Gruppe von Gasen über, welche im wesentlichen die Quellen von Kraft und Wärme sind, also Gase für Motoren und Heizgase.

Die Benutzung brennbarer Gase für diese Zwecke ist viel jünger als diejenige für Beleuchtung. Früher heizte man alle Maschinen und alle Apparate mit Hilfe fester Brennstoffe.

Die Schüler J. Liebigs hatten kein Gas zur Verfügung, wenn sie eine Verbrennungsanalyse ausführten. Sie benutzten Holzkohlen, um den Ofen zu heizen, und alle Welt dachte damals nur an Kohlen, wenn man irgend etwas erhitzen, oder irgend eine Kraftwirkung hervorbringen wollte. Inzwischen haben sowohl flüssige, wie gasförmige Brennstoffe Aufnahme gefunden. Seitdem die Gase auf beiden Gebieten in Wettbewerb getreten sind, hat man verglichen und gefunden, daß die Gase Vorzüge haben, und zwar folgende.

Erstens hat bei gleicher Heizkraft des verbrauchten Brennmaterials der Gasmotor eine größere Kraftleistung als die Dampfmaschine, weil bei der letzteren der Dampfkessel mit allen erforderlichen Sicherheitsmaßregeln einzuschalten ist und dadurch Kraft verloren geht.

Verloren gehen auch, wenn man die Steinkohle benutzt, um Dampfkessel zu heizen, alle Stickstoffverbindungen. Diese haben aber, wie gezeigt, ihre selbstständige Verwendung, wenn man Gas aus der Steinkohle macht und dieses benutzt.

Ferner haben bei der Heizung von Apparaten, Öfen usw. im technischen Betriebe gasförmige Brennstoffe vor den festen Vorzüge, weil sie mit kleinerem Luftüberschuß verbrannt werden können, und weil man sie zur Erzielung höherer Verbrennungstemperaturen vorwärmen kann.

Dazu kommt, daß man die Flamme der Gase besser regulieren und ohne erheblichen Rauch benutzen kann.

Nachdem diese Grundsätze festgestellt waren, gewann die Benutzung von Kraft- und Heizgasen solchen Umfang, daß das Leuchtgas, mit dem bei Motoren und Heizungen angefangen wurde, nicht mehr ausreichte. Jetzt also werden für diese Zwecke andere Gase hergestellt, in denen entweder Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd allein maßgebend sind.

Um den Weg zu finden, wie man Wasserstoff und Kohlenoxyd herstellt, muß man sich erinnern, wie der Wasserstoff in das Steinkohlengas hineinkommt. Dies geschieht schon dadurch, daß die Feuchtigkeit, also Wasserdampf, durch die glühenden Kohlen in den Retorten zersetzt wird:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Es schließt sich daran, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein zweiter Vorgang, der nochmals Wasserstoff entstehen läßt:

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Beides spielt bei der Steinkohlengasbereitung eine gewisse Rolle und kann zum Hauptprozesse gemacht werden, wenn man an Stelle

der Steinkohle noch kohlenstoffreichere Verbindungen, d. h. Anthrazit oder die wesentlich aus Kohlenstoff bestehenden Koks verwendet, indem man zugleich Wasser zuführt. Der zweite Vorgang kann, wie man sieht, zu Wasserstoff allein führen; denn er liefert ein Gemenge, aus welchem der andere Bestandteil, die Kohlensäure, leicht durch Absorption zu entfernen ist.

Das Ganze bekommt dadurch eine sehr große Bedeutung, daß keine neuen Mengen von Steinkohle zur Erzeugung von Gas in Gebrauch kommen, sondern das bei der erwähnten Spaltung von Steinkohle über zwei Drittel der Produkte ausmachende, feste Produkt, nämlich die Koks, nun selbst zur Gasbereitung verwendet werden. Vorläufig ist die Sache so ausgearbeitet, daß der erste Vorgang stattfindet.

Man kann dazu Retorten benutzen, in welchen Koks geglüht werden und Wasser zugeführt wird. In der Regel hat man die Koks in schachtförmigen Öfen und führt abwechselnd Luft ein, um die Koks in Glut zu halten, abwechselnd Wasserdampf.

Während der letztere zutritt, sammelt man das Gas in Gasbehältern und kommt zu einem Gemisch, das viel Wasserstoff enthält. Wenn die Luft tunlichst ausgeschlossen wird, erhält man ein Gemenge von:

Wasserstoff	—	48 %,
Kohlenoxyd	—	46 %,
Methan	—	5 %,
Stickstoff	—	1 %.

Vergleicht man solches Gas mit dem Steinkohlengase, so ergibt sich Folgendes.

Es hat keine Leuchtkraft; auch bleibt es hinsichtlich seiner Verbrennungstemperatur hinter dem Steinkohlengase zurück. Denn bei ungefähr gleichem Gehalt an Wasserstoff hat es als zweiten brennbaren Bestandteil Kohlenoxyd an Stelle des Methans, und dessen Verbrennungswärme ist geringer als die des Kohlenwasserstoffes. Dafür ist aber die Art der Gewinnung bedeutend einfacher. Man braucht keine Reinigung, und die Entwicklungsapparate sind, wie gleich noch an einem Beispiele zu erörtern ist, leicht herzurichten und zu bedienen.

Das Wassergas ist daher für manche Zwecke im Gebrauch.

Natürlich entsteht Gas der angegebenen Zusammensetzung nur, solange Wasserdampf zuströmt. Man würde aber die glühenden Koks auslöschen, wenn man fortwährend Wasserdampf zuleitete. Also ist der Betrieb ein periodischer. Man leitet abwechselnd Wasserdampf und Luft zu. In der ersten Periode entsteht Wassergas, in der anderen Periode, d. h. wenn die Koks durch die Luft angefacht werden, da-

mit sie weiter brennen, entsteht ein Gas, welches viel mehr Bestandteile der Luft enthält.

Es hat im wesentlichen die Zusammensetzung des gleich näher zu besprechenden Generatorgases und wird zweckmäßig wie dieses benutzt.

Wassergas.

Über das sogenannte Wassergas, das in der Periode des »Gasens«, bei dem Zuströmen von Wasserdampf, entsteht, ist folgendes zu bemerken:

Gase dieser Art können wegen des hohen Gehalts an Kohlenoxyd nicht der allgemeinen Benutzung übergeben werden, wie das Leuchtgas aus Steinkohlen, weil sie zu giftig sind. Allerdings enthält das gewöhnliche Leuchtgas auch Kohlenoxyd und kann deshalb auch giftig wirken. Aber erstens ist der Gehalt an Kohlenoxyd ein verhältnismäßig geringer, und zweitens verrät sich das Leuchtgas überall, wo es austritt, durch den Geruch. Es bedarf somit nur der nötigen Vorsicht, um der Gefahr zu begegnen.

Das Wassergas enthält nach der angegebenen Zusammensetzung keine riechenden Bestandteile. Man hat wohl versucht, ihm absichtlich etwas Merkaptan oder andere riechende Stoffe beizumischen, um die Warnung, an die man nun einmal gewöhnt ist, herbeizuführen. Doch hat dies bisher keine allgemeine Anwendung gefunden.

Dagegen hat es sich als praktisch erwiesen, Wassergas in gewisser Menge dem Steinkohlengase zuzumischen und in diesem Zusammenhange für Leuchtzwecke zu verwenden. Dabei wird das Wassergas gewöhnlich karburiert, sowie schon früher angegeben, nämlich dadurch, daß man kohlenstoffreichere Verbindungen aus den mittleren Destillaten des Erdöls — den zwischen Leuchtöl und Schmieröl liegenden — von dem Gasstrom aufnehmen läßt.

Vor allem aber ist der Brennwert des Wassergases, d. h. eines an Wasserstoff und Kohlenoxyd reichen Gemenges ein so hoher, daß es sich für industrielle Betriebe, bei denen die Giftigkeit nicht so in Betracht kommt, weil die Gase nur bestimmte Leitungen durchstreichen und das Ganze unter Aufsicht steht, schon lange eingebürgert hat.

Zuerst ist dies in der Metallindustrie, wo zum Schweißen von Blechen und für derartige Arbeiten hohe Temperaturen andauernd erfordert werden, der Fall gewesen. Jetzt aber werden diese Betriebe allgemeiner für Krafterzeugung hergerichtet, also für Motoren, die für mechanische Arbeiten oder auch zur Erzeugung von Elektrizität dienen, so daß z. B. die Firma Rudolph Hertzog in Berlin eine große Anlage dieser Art herrichten ließ, um Gasmotoren zu treiben, welche zur Herstellung elektrischen Lichts dienen; alles dies für ihren eigenen Bedarf.

Die Form dieser Anlagen ist ebenso verschieden, wie die Bezeichnung. Man spricht nicht nur von Wassergas, sondern von Halbwassergas, d. i. einem Gemenge der in den beiden bezeichneten Perioden entstehenden Gase, auch von Sauggas, d. h. von Einrichtungen, bei welchen die Gase durch saugende Pumpen aufgenommen werden usw.

Das Ganze hat in der Praxis eine so mannigfaltige Form angenommen, daß genaueres Studium dazu gehört, um für den einzelnen Fall das Richtige auszuwählen. Ich verweise daher auf das erschöpfende Werk von Ferd. Fischer: »Kraftgas, seine Herstellung und Beurteilung« und auf die Schrift von C. Gräbe: »Über die Darstellung von Ballongas«[1]).

Das Wesen der Sache beruht immer in folgenden Einrichtungen:

1. hat man schachtförmige Öfen, in welchen Koks zum Glühen gebracht werden. Man benutzt also das große Produkt aus Steinkohlen, welches etwa 70 % von sämtlichen Produkten ausmacht, und erzeugt daraus ein brennbares Gas. Man verwendet das Gas zur Erzeugung von Kraft in sehr einfacher Weise und ohne besondere Reinigung durch Anwendung von Explosionsmotoren.

2. Für den Betrieb braucht man außer des Koks nur Wasser und Luft, also lauter leicht zu beschaffende Stoffe und keine Reinigung. Demgemäß hat man eine Dampfleitung für den Wasserdampf und eine Windleitung für die Luft. Da beide Arten von Zuleitung regelmäßig abwechseln müssen, damit die Koks im Glühen bleiben, so erhält man

3. zwei verschiedene Gase, die man vereinigen, aber auch getrennt auffangen bzw. benutzen kann. Das letztere ist das Bessere, und das Ganze ist aus Figur 184 klar.

Man leitet Dampf von oben, Luft von unten zu, das Wassergas durch das liegende Rohr (unten rechts) und das Generatorgas durch das stehende Rohr (in der Mitte zwischen den beiden schachtförmigen Öfen und rechts von dem einzelnen Ofen) ab.

Die besten Apparate dieser Art liefern Wassergas mit etwas über 50 % Wasserstoff für Motoren und das nun näher zu besprechende

Generatorgas.

Generatorgas ist das für Heizung von Schmelzöfen und anderen Apparaten in großem Umfange benutzte Gas, dessen Wert nur von dem Gehalt an Kohlenoxyd abhängt, sodaß andere brennbare Bestandteile nicht in Betracht kommen.

[1]) Denkschrift der ersten internationalen Luftschifffahrts-Ausstellung in Frankfurt a. M. 1909.

Es wird durch unvollständige Verbrennung in sogenannten Generatoren erhalten, und zwar kann man in diesen Apparaten jede Art von Brennstoff — also Holz, Torf, Kohlen usw. — benutzen; namentlich aber dient wieder das große, aus der Verarbeitung der Steinkohle in Masse hervorgehende Produkt — die Koks.

Aus Koks läßt sich durch unvollständige Verbrennung ein Gas erhalten, welches etwa, wie folgt, zusammengesetzt ist:

Kohlenoxyd, CO	—	33,5 %,
Stickstoff, N_2	—	64,2 %,
Wasserstoff, H_2	—	1,5 %,
Kohlensäure, CO_2	—	0,8 %.

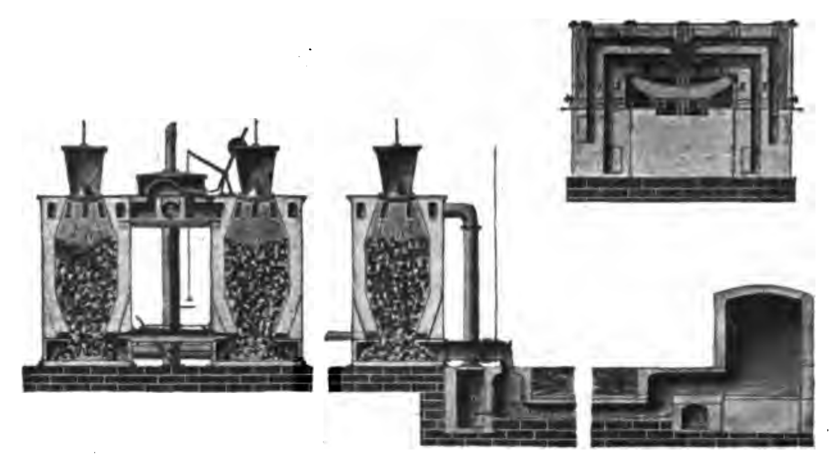


Fig. 184. Apparat für Wassergas.

Obwohl ein Kilogramm solchen Gases bei gewöhnlicher Verbrennung nur etwa 760 Kalorien entwickelt, während die gleiche Menge Steinkohlengas etwa 12500 Kalorien liefert, genügen die mit Generatorgas und mit Vorwärmung erzielten Temperaturen allen Anforderungen der Metallindustrie, der Glashütten usw. Es ist also der Erfolg noch etwas näher zu erklären.

Die Darstellung solcher Gase findet statt, indem man Koks in schachtförmigen Öfen zum Glühen bringt und fortwährend durch mäßigen Luftzutritt im Glühen erhält — also kontinuierlich.

Dabei könnte nun die Verbrennung über Kohlenoxyd hinweggehen und bis zu Kohlensäure in erheblichem Maße führen. Es ist daher wesentlich, daß die Kohlensäure immer wieder reduziert wird, wenn sie mit glühendem Kohlenstoff zusammenkommt:

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2\,CO}$$

Die für diesen Vorgang erforderliche Temperatur ist nicht schwer zu erreichen. Er fängt schon bei 600° an. Bei 950° beträgt die Menge des umgesetzten Gases schon 94% und bei 1000° verläuft der Vorgang vollständig. Man leitet also nur so viel Luft zu, als zur Unterhaltung des Glühens der Koks erforderlich ist und sorgt durch die Lagerung der letzteren dafür, daß die Gase immer noch mit glühendem Kohlenstoff in Berührung kommen.

Die Wirkung von Wasserdampf auf den glühenden Kohlenstoff ist in diesem Zusammenhange eine Nebensache. Der Wasserstoff spielt als Bestandteil des Generatorgases keine wesentliche Rolle (vgl. die Zahlen). Bei dem Vorgange,

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

oxydiert sich ein Teil des Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, so daß die Verdünnung der Gase durch den Stickstoff der Luft nicht übermäßig wird. Stark kann man diesen Vorgang aber nicht machen, weil hier die Luft nicht durch eine Windleitung zugeführt wird, wie beim Wassergasbetriebe, sondern mäßig zutritt.

Die Koks würden also bald aufhören zu glühen, wenn man viel Wasser zuführte. Doch wird dies immer benutzt, weil Kohlenoxyd nur regelmäßig brennt, wenn es feucht ist. Auch diese Umsetzung erfolgt schon bei 500°, jedoch so, daß neben Wasserstoff hauptsächlich Kohlensäure entsteht. Erst bei 1000—1200° tritt die durch die Gleichung angegebene Umsetzung ein, und diese ist in dem Zusammenhange die einzig brauchbare, sodaß Temperaturen von 1000—1200° überhaupt die richtigen sind.

Was die Apparate betrifft, so sind die Generatoren sehr einfach herzurichten und zu betreiben.

Die Zuführung des Koks geschieht in der einfachsten Weise durch Schütten oder durch Schnecken und ähnliche Vorrichtungen, die des Wassers von unten.

Das Generatorgas ist demgemäß ein Gas von geringem Brennwert, welches zunächst nur den Vorzug hat, in sehr einfacher Weise zu entstehen. Dabei erscheint der Betrieb ein verschwenderischer, weil man die strahlende Wärme des in den Generatoren glühenden Kohlenstoffes, die in jeder gewöhnlichen Feuerung eine große Rolle zu spielen scheint, gar nicht zur Heizung benutzt.

Ein zweiter — der Hauptvorzug dieser Feuerung — beruht aber darin, daß man eine sehr große Menge von Wärme, welche

bei gewöhnlichen Feuerungen verloren geht, zur Vorwärmung von Gas und von Luft benutzt.

Wenn das Gas in irgend einer Weise benutzt wird, also z. B. in einem Schweißofen brennt, zieht von da ein Strom, der im wesentlichen aus Kohlensäure und Stickstoff besteht, mit hoher Temperatur — z. B. mit 1000° — ab. Diese Wärme geht gewöhnlich durch den Schornstein in die Luft, hier aber in die »Regeneratoren« oder Wärmespeicher.

Darunter versteht man große, zum Teil mit Backsteinen ausgesetzte Kammern, welche durch die Hitze der Verbrennungsprodukte auf hohe Temperaturen gebracht werden. Durch diese läßt man Generatorgas und Luft ziehen, bevor sie zusammentreten. Es tritt dann sofort Entzündung und hohe Temperatur ein. Natürlich werden die Wärmespeicher dadurch abgekühlt. Man muß also wieder die heißen Verbrennungsprodukte, die genügend für diesen Zweck entstehen, zutreten lassen und immer von Zeit zu Zeit wechseln.

Deshalb hat man zwei Systeme von Wärmespeichern nebeneinander und Wechselklappen, durch welche sowohl dem Gase als der Luft die Wege angewiesen werden.

Nach der Art des Betriebes der Generatoren kann die Zusammensetzung des Gases leicht wechseln. Es können Bestandteile der Luft und namentlich Kohlensäure das Gas minderwertig machen, da keine Reinigung stattfindet.

Deshalb hat die Gasanalyse auch in diesem Falle ihre Bedeutung. Dazu dient der Orsat'sche Apparat.[1])

Bei der Analyse von Generatorgas verläuft die Sache wie folgt. Zuerst absorbiert man Kohlenoxyd, dann Kohlensäure. Nachdem diese beiden, die wesentlichen Bestandteile, absorbiert sind, auch etwa vorhandener Sauerstoff entfernt ist, bleibt hauptsächlich Stickstoff. Dieser kann nun weiter auf Wasserstoff und Kohlenwasserstoff untersucht werden. Doch ist das meistens nicht erforderlich.

Rückblickend sehen wir, daß neben dem Steinkohlenleuchtgase auch das feste Produkt aus Steinkohlen noch vieler Benutzung fähig ist und tatsächlich Gase für Krafterzeugung und für Heizzwecke liefert.

Das ist wesentlich, weil von der Benutzung der Koks der ganze Betrieb der trockenen Destillation der Steinkohle abhängt. Wären die Koks, die etwa 70% der Produkte ausmachen, wertlos, so müßte die trockene Destillation der Steinkohlen um so mehr gefährdet erscheinen,

[1]) Die Art der Analyse ist beim Betriebe der Glasschmelzöfen mit Generatorfeuerung angegeben; vgl. Seite 358 u. ff.



als dem Leuchtgase ein starker Konkurrent in der elektrischen Beleuchtung erstanden ist. Je besser die Koks zu verwerten sind, um so sicherer steht für die Zukunft der ganze Betrieb, von dem wir aus gingen.

Bei guter Verwertung der Koks kann man sogar sagen, daß die mit der Leuchtgasdarstellung verbundene trockene Destillation die rationellste Benutzung der Steinkohle ist; denn in diesem Falle werden alle vier daraus hervorgehenden Produkte nutzbar, wie bezüglich des Gases, des Ammoniakwassers und der Koks gezeigt wurde und bezüglich des Teers im folgenden zu zeigen ist.

Wenn also die Ansicht geäußert wird, durch das elektrische Licht könnte die Gasbeleuchtung ganz verdrängt werden, so ist darin die Verkennung des großen Zusammenhanges, in welchem das Leuchtgas mit den anderen Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle steht, zu erblicken.

Das Wesentliche ist natürlich bei solchen Dingen, die dem allgemeinen Wettbewerb unterliegen, der Vergleich der entstehenden Kosten.

Dieser Vergleich [1]) ergibt, solange es sich um mäßige Beleuchtung handelt, deutlich den Vorzug des Gasglühlichtes. Bis zu mäßiger Stärke des Lichtes ist die Lichteinheit am billigsten herzustellen mit dem Auerschen Gasglühlicht; dann folgt Glühlicht mit Spiritus hergestellt, und es kommt immer noch die gewöhnliche Beleuchtung mit Kohlenwasserstoffen aus Erdöl, also die sogenannte Petroleumlampe, vor dem elektrischen Glühlicht, welches die bekannten Vorzüge besitzt, aber kostspielig ist.

Diese mäßige Beleuchtung bleibt aber zunächst noch die verbreitetste und vorherrschendste der Welt.

Es ist daher kein Wunder, daß in Berlin, wo alle Arten der Beleuchtung nicht nur benutzt werden können, sondern tatsächlich benutzt werden, folgendes Verhältnis in der öffentlichen Benutzung zustande kommt.

Für die Erhellung der Straßen und Plätzte in Berlin dienen 120 Spiritusglühlicht- und Petroleumlaternen, über 1000 elektrische Lampen, aber über 30000 Gasflammen.

Die Beleuchtung mit Steinkohlengas überwiegt also ganz bedeutend, obwohl man die anderen Arten von Beleuchtung stark mit heranzieht. Unter Gasbeleuchtung ist hier hauptsächlich diejenige mit Auerschem Gasglühlicht zu verstehen. Die anderen Verwendungen brennbarer Gase stehen aber an Bedeutung keineswegs zurück.

[1]) Vgl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. 1897, S. 339.



Steinkohlenteer.

Wir kommen jetzt zu der Verwertung des Steinkohlenteers.

Der Teer, d. h. die ölige oder dickflüssige schwarze Masse, welche bei der Destillation der Steinkohle entsteht, findet schon als solche Benutzung. Namentlich aber knüpft sich eine umfangreiche Herstellung von Präparaten an diesen Rohstoff.

Der Teer wird als solcher benutzt, weil er eine Menge feinverteilter Kohle suspendiert enthält. Dieser Umstand bedingt z. B. seine Verwendung für die Herstellung von Elektroden, die aus Kohle bestehen.

Auf diese wurde zuerst hingewiesen bei Entstehung von Graphit in den Leuchtgasretorten. Diese spröden Stücke von Graphit, die man zuerst für Kohlenstifte der elektrischen Bogenlampen verwendete, eignen sich aber wenig für die Bearbeitung z. B. für Durchbohrung, so daß also Elektroden, die Röhrenform haben, aus anderem Kohlenmaterial herzustellen sind.

Dazu kommt, daß die Dimensionen der Elektroden, die für Karbide, für Aluminium und für Elektrostahl gefordert werden, weit über die aus Retortengraphit zu schneidenden Stücke hinausgehen. Namentlich für Stahl braucht man Elektroden bis zu Manneshöhe, viereckig und mit einem Querschnitt, wie ein Schachbrett.

Für alle diese Zwecke stellt man zunächst eine plastische Masse, die viel feinverteilten Kohlenstoff enthält, dar und formt diese dann. Solche Masse liefert Teer, wenn man ihn mit der nötigen Menge von Ruß versetzt. Sie wird stark gepreßt und geformt, teils durch geeignete Dorne zu Röhren, teils zu massiven Stiften und Blöcken. Nachher wird unter Luftabschluß geglüht, sodaß alle flüchtigen Bestandteile des Teers entweichen und nur Kohlenstoff zurückbleibt.

Wichtiger sind die destillierbaren Bestandteile des Steinkohlenteers.

Die Zahl der Präparate, welche aus diesem Produkte der trockenen Destillation von Steinkohlen gemacht werden, ist eine so große und die Benutzung dieser Präparate eine so verschiedene, daß man zu ihrer Besprechung einen leitenden Gesichtspunkt wählen und im Auge behalten muß.

Wir wählen daher die Darstellung von Farbstoffen als Hauptgegenstand der Betrachtung und flechten das übrige ein, wie es in den Zusammenhang paßt.

Die Zahl der künstlichen organischen Farbstoffe ist eine außerordentlich große und dabei noch stetig zunehmende. Eine Übersicht dieser Stoffe von Schultz und Julius zählt 681 auf und ist

als kurze Zusammenstellung der Namen mit Formeln, Literatur und Eigenschaften sehr zu empfehlen.

Dazu ist zunächst zu bemerken, daß diese Hunderte von Farbstoffen zwar nicht alle technische Bedeutung behalten haben, aber doch wissenschaftlich zu unterscheiden sind.

Fast alle diese Farbstoffe gehen auf das gleiche Rohmaterial zurück, auf das schwarze, ölige Destillat, welches bei der Zersetzung der Steinkohle in der Glühhitze entsteht, und welches, wie schon die kürzeste Übersicht der Destillationsprodukte der Steinkohle zeigte, in viele Bestandteile zerfällt, auf den Teer. Mit zwei Worten faßt man also den sehr bunt zusammengesetzten Rohstoff und die daraus hergestellten Farbstoffe zusammen, wenn man sagt: Steinkohlenteer und Teerfarbstoffe.

Das sind die Gegenstände, die uns vorliegen. Es sei gleich dazu bemerkt, daß es nicht in der Absicht liegt, alle aus Teer hergestellten Stoffe und sämtliche Farbstoffe zu beschreiben, sondern das für die Farbstoffindustrie Wesentliche hervorzuheben und die technische Seite der Sache zu beleuchten.

Von diesem Standpunkte aus ist zunächst wesentlich, festzustellen, ob man Farbstoffe dieser Art überhaupt nur aus Steinkohlenteerprodukten herstellen kann, also an diesen Rohstoff gebunden ist, und ferner, welche Umstände, sofern die Benutzung anderer Rohstoffe möglich ist, den erwähnten Zusammenhang zwischen Teer und künstlichen Farbstoffen hergestellt haben und noch erhalten.

Es ergibt sich nun bald, daß man in der Tat nicht in der bezeichneten Weise gebunden ist, daß organische Farbstoffe auch aus anderen Kohlenstoffverbindungen hergestellt werden können.

So z. B. erhielt man schon vor langer Zeit einen schönen roten Farbstoff aus Alloxan und anderen Verbindungen der Harnsäuregruppe. Es ist das Murexid, das Ammonimpurpurat, $C_8H_5N_5O_6 \cdot NH_3 + H_2O$, welches entsteht, wenn Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak übergossen wird (Murexidreaktion). Besser bildet man den Farbstoff, indem man Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, mit Ammonacetat und Ammoniak erwärmt. Es kommt also kein Produkt aus Steinkohlenteer dabei zur Verwendung. Auch ist die Konstitution des Murexids eine eigentümliche, von den meisten jetzt gebräuchlichen Farbstoffen abweichende, insofern es sich nicht auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff zurückführt.

Es enthält die Reste von zwei substituierten Harnstoffmolekülen, nämlich von Mesoxalylharnstoff, durch den Stickstoff des Ammoniaks gebunden, wahrscheinlich in folgender Weise:

$$CO\begin{array}{l}\diagup NH-CO\diagdown \\ \diagdown NH-\!\!-C\diagup \\ \qquad\quad\;\, \dot{} \\ \qquad\quad ONH_4\end{array}\!\!C\cdot N:C\begin{array}{l}\diagup CO\cdot NH\diagdown \\ \diagdown CO\cdot NH\diagup\end{array}\!\!CO$$

also zweimal den Rest $CO\begin{array}{l}\diagup NH\cdot CO\diagdown \\ \diagdown NH\;\cdot\;C\diagup\end{array}\!\!C$, und zwar verbunden mit NH_3 in dem gewöhnlich benutzten Ammoniaksalz.

Dies ist nicht das einzige Beispiel. Ihrem Ursprunge nach verschieden von den jetzt gebräuchlichen sind die ersten Chinolinfarbstoffe, und zwar wurden sie zuerst aus den Nebenprodukten, welche bei der Gewinnung der Alkaloide aus den Rinden der Chinchonaarten erhalten werden, hergestellt. Denn Chinolin entsteht bei Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kali.

Auch die Pikrinsäure, der wohlbekannte gelbe Farbstoff, wurde zuerst aus Harzarten, die keine Beziehung zu dem Steinkohlenteer haben, dargestellt.

Aber alles dies ist vorbei. Auf die Dauer hat das Murexid keine Bedeutung behalten, weil man rote Teerfarbstoffe gefunden hat, welche besser färben. Chinolin ist aus Stoffen des Teers hergestellt worden und Pikrinsäure aus dem in dem Teer enthaltenen Phenol; diese Methoden haben sich als so brauchbar erwiesen, daß die zuerst erwähnten Rohstoffe keine Benutzung mehr für die Herstellung von Farbstoffen behielten.

Jetzt wiederum sind es einzelne Glieder der Gruppe der Oxyketonfarbstoffe, von denen man sagen kann, daß sie nicht von Steinkohlenteerprodukten abstammen. Als Beispiel diene das »Gallacetophenon«, $CH_3—CO-C_6H_2(OH)_3$, ein aus Pyrogallol durch Kondensation mit Eisessig hergestellter Farbstoff.

Pyrogallol stammt von Gallussäure, welche nichts mit Teer zu tun hat, ab. Dazu kommt das Kanarin, ein gelber Farbstoff, der durch Oxydation von Rhodankalium entsteht. Es ist Persulfocyan, $C_6H_4N_4O_2S_5$.

Man kann also allgemein sagen:

Der Zusammenhang zwischen Steinkohlenteer und künstlichen Farbstoffen war a priori nicht vorhanden; er ist auch heute nicht als ein notwendiger aus irgendeiner Theorie abzuleiten. Aber er ist tatsächlich da; denn mit sehr wenigen Ausnahmen werden alle künstlichen organischen Farbstoffe aus Teerbestandteilen hergestellt.

Auch wenn ein Farbstoff zunächst unter Benutzung anderer Rohstoffe erhalten wurde, greift man zu Steinkohlenteerprodukten, sobald sich hierzu die Möglichkeit ergibt. Steinkohlenteer ist also anerkannter-

maßen der g e e i g n e t e Rohstoff für die Herstellung künstlicher Farbstoffe.

Dies hat in der Praxis eine große Bedeutung und bedarf der Erklärung. Wissenschaftlich liegt zunächst die Erklärung darin, daß die meisten Farbstoffe zu den Kohlenstoffverbindungen gehören, die man als »aromatische« bezeichnet, und daß der Teer die wichtigsten aromatischen Verbindungen in großer Zahl enthält.

Das ist aber nicht der einzige Grund; denn aromatische Verbindungen sind auch in anderen Rohstoffen zu finden. Man versteht erst den Vorzug, welchen der Teer vor anderen Rohstoffen behalten hat und voraussichtlich behalten wird, wenn man auf die Entstehungsweise zurückblickt, und wenn man ferner das Gesamtresultat der Verarbeitung des Steinkohlenteers berücksichtigt.

Um diese beiden, für die ganze Sache wesentlichen Momente kurz zu bezeichnen, sei folgendes vorausgeschickt. Es ist:

1. die Entstehung des Teers eine notwendige, regelmäßige und der Steigerung fähig. Man ist also seitens der Farbenfabrikation dieses Rohstoffs sicher.

2. das Gesamtresultat der Verarbeitung ist die Bildung von sechs großen Rohprodukten, von denen mehrere nicht nur für die Farbstoffindustrie zu verwenden, sondern überhaupt unentbehrlich geworden sind, so daß dadurch die regelmäßige Verarbeitung des Rohstoffs sichergestellt ist.

Diese Verarbeitung führt aber immer, wie wir sehen werden, wieder zu neuen, ebenfalls benutzbaren Produkten, welche den praktischen Wert des Ganzen erhöhen, auch unsere Betrachtung erweitern. Also sind diese beiden Momente etwas näher zu betrachten.

Teer entsteht bei jeder trockenen Destillation von Steinkohle, wird aber nicht immer als solcher aus den flüchtigen Produkten dieser Betriebe ausgesondert. Seit langer Zeit und allgemein üblich ist die Teeraussonderung aus dem rohen Gase der Leuchtgasfabriken in mehr oder weniger vollständiger Weise.

Anders steht es mit der Koksbereitung. Wenn im Zusammenhange mit der Leuchtgasbereitung anzunehmen war, daß die Koke etwa 70 % ausmachten, so ist diese Zahl nicht zutreffend für den großen Betrieb der Koksdarstellung, welche ohne Rücksicht auf Leuchtgas verläuft. Dafür sucht man sauerstoffarme Kohlen aus und erzielt eine Ausbeute an festem Produkt von etwa 77 %. Die anderen Produkte machen also sehr wenig, der Teer vielleicht 2,7 % aus.

Da nun der letztere die Heizkraft des entweichenden, brennbaren Gases erhöht, so hat man lange Zeit die Koksbereitung betrieben, wie

diejenige der Holzkohlenbereitung mit oder ohne Essigsäuregewinnung, d. h. man hat die Koksöfen mit dem entwickelten Rohgase geheizt, ohne den Teer durch Abkühlung zu verdichten, also ohne Einrichtungen zu treffen, welche in den Leuchtgasfabriken Teer liefern.

Aber allmählich hat man berechnet, daß es vorteilhaft sei, den Teer auszusondern, da die Nachfrage nach Teerbestandteilen immer größer wurde, und jetzt geht eine Koksanlage nach der anderen zu Kondensationseinrichtungen über, so daß auch dieser große Betrieb wachsende Mengen von Teer bzw. Teerbestandteilen alljährlich in den Verkehr bringt.

Dabei kann zunächst das Verfahren Anwendung finden, welches bei der Steinkohlengasbereitung üblich ist. Es führt zur Gewinnung von Ammoniakwasser und von Teer. Man hat aber weiterhin gefunden, daß man dem Strom der Gase den für die Farbstoffabrikation wichtigsten Bestandteil, das »Benzol«, in besonderer Weise entziehen kann, bevor man das Gas zum Heizen der Koksöfen verwendet. Darauf ist bei »Benzol« zurückzukommen.

Zunächst ergibt sich aus dem Gesagten, daß die Menge der nützlichen Teerbestandteile, die gewonnen werden, von Jahr zu Jahr wächst.

Dies könnte in noch größerem Maßstabe stattfinden. Denn wir gebrauchen Steinkohlen hauptsächlich in unseren gewöhnlichen Feuerungen und dabei gehen vorläufig alle Teerbestandteile in unberechenbaren Mengen verloren. Teils werden sie mitverbrannt, teils gehen sie in Form von Rauch durch die Schornsteine ab und dienen höchstens dazu, Belästigungen hervorzurufen.

Auch dies ändert sich um so mehr, je mehr gasförmige, für den Zweck geeignete Brennstoffe an Stelle der festen verwendet werden. Denn dies hat, wie schon gezeigt, die trockene Destillation der Steinkohle und die Aussonderung des Teers zur Voraussetzung. Nachher dienen die Koks für die Herstellung von Heizgasen und der Teer für die Zwecke, die wir besprechen wollen.

Zweifellos ist also die Gewinnung von Teer der Steigerung und Verbesserung fähig. Wir nehmen vorläufig nur so viel aus den Destillationsprodukten der Steinkohle, als sich bequem entnehmen läßt. Schon dadurch ist die Verarbeitung des Teers eine, wie man sehen wird, recht bedeutende Industrie geworden; sie bildet eine Unterlage, auf welcher zuverlässig andere Betriebe zu gründen sind.

Dadurch ist erklärt, daß man auf Teerprodukte übergeht, sobald es möglich ist, aus diesen Farbstoffe herzustellen, die man zunächst aus anderen, weniger allgemein verarbeiteten Rohstoffen in kleinerem

Maßstabe herstellte und da schließlich der Teer mit den vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen usw., die er enthält, allen wirklichen Bedürfnissen der Farbstoffindustrie bisher entsprochen hat, so begreift man den dauernden Zusammenhang zwischen Teerprodukten und Farbstoffen.

Beschaffenheit und Verarbeitung des Steinkohlenteers.

Dafür sind die bei dem Braunkohlenteer schon auseinandergesetzten Verhältnisse in mehr als einer Beziehung vorbildlich geworden [1]).

Für Steinkohlenteer insbesondere ergibt sich folgendes.

Die relative Menge von Teer, welche bei der trockenen Destillation entsteht, hängt von dem Sauerstoffgehalt der Kohlen ab. Die zuletzt angegebene Zahl von 2,7 % ist eine kleine, weil man für die Koksbereitung sauerstoffarme Kohlen auswählt. Umgekehrt sind sauerstoffreiche Kohlen für die Gasbereitung geeignet; im Zusammenhange damit steht eine größere Menge von Teer.

Dabei gibt es auch noch große Unterschiede. Bei uns z. B. gibt die westfälische Kohle etwa 4 % Teer, die Saarkohle, die sächsische und böhmische, weil sie reicher an Sauerstoff sind, 6, 7, 8 und mehr Prozente Teer.

Ebenso hängt der Gehalt eines Teers an Benzol und an jedem anderen, hier in Betracht kommenden Bestandteil dieses sehr bunt zusammengesetzten Gemenges von der Beschaffenheit der Steinkohlen ab. Außerdem haben noch die Bedingungen der trockenen Destillation — die Temperatur, etwaige Überhitzung usw. — ihren Einfluß. Auch kommt Wasser hinzu; es pflegt sich zunächst so zu verteilen, daß es erst nach langer Zeit an die Oberfläche kommt. Für die Destillation benutzt man deshalb nur Teer, der längere Zeit gestanden hat, so daß die Hauptmenge des Wassers an die Oberfläche gekommen ist. Ganz trocken ist natürlich auch dieser noch nicht. Die Unterschiede verraten sich übrigens hauptsächlich dadurch, daß der Teer mehr oder weniger flüssig ist. Dies ist wesentlich, weil der flüssigere Teer mehr leicht siedende Bestandteile enthält.

Jeder Steinkohlenteer liefert bei der ersten Verarbeitung eine Anzahl von Produkten, die noch als Gemenge mehrerer, unter Umständen sogar vieler Einzelverbindungen anzusehen sind und die Menge des einzelnen darin, z. B. des Benzols, ist je nach der Beschaffenheit des Teers verschieden.

---

[1]) Vgl. Wagners Jahresbericht 1855, S. 421 u. 463.



Wenn daher für diese großen, allgemeinen Produkte Ausbeuten angegeben werden sollen, so sind Durchschnittszahlen zu nehmen, und zwar sind diese Zahlen aus den Ergebnissen verschiedener deutscher Teerarten berechnet.

Die sechs großen Produkte, welche regelmäßig aus dem Teer gewonnen werden, sind:

1. Benzol C_6H_6 und Homologe;
2. Phenol (Karbolsäure) C_6H_6O und Homologe;
3. Naphthalin, $C_{10}H_8$;
4. schwere Teeröle;
5. Anthracen, $C_{14}H_{10}$; Phenanthren usw.;
6. Pech.

Außerdem liegt zwischen Phenol und Naphthalin eine Gruppe, Pyridin- und Chinolinbasen, welche zwar der Menge nach zurücktritt, aber allmählich größere Bedeutung gewinnt.

Ferner sind Wasser, Gase und Verluste in der Summe zu berücksichtigen.

Endlich zerlegt man das sogenannte Pech zweckmäßig in Bestandteile, welche in den schweren Teerölen löslich sind, und in unlösliche, feinverteilte Kohle.

Dadurch wird das Verhältnis zahlenmäßig klargestellt, welches bezüglich des Teers und seiner Verwendung für Elektroden schon angeführt wurde.

Im ganzen kommt man zu folgender Vorstellung von den Mengen der aus Teer zu erzielenden Produkte, wenn an Verarbeitung deutschen Gasteers gedacht wird.

1.	Benzol und Homologe (»leichte Öle«)	2,50 %,
2.	Phenol und Homologe	2,00 %,
3.	Pyridin- und Chinolinbasen	0,25 %,
4.	Naphthalin (Acenaphten, Methylnaphthalin)	6,00 %,
5.	Schwere Öle	20,00 %,
6.	Anthracen, Phenanthren usw.	2,00 %,
7.	Asphalt (lösliche Bestandteile des Peches)	38,00 %,
8.	Kohle (unlösliche « « «)	24,00 %,
9.	Wasser, Gase und Verlust	5,25 %,
		100,00 %

Teer aus englischen Steinkohlen zeigt etwas andere Verhältnisse; aber immer machen Benzol, Phenol, Naphthalin und Anthracen, d. h. die für die Farbindustrie wichtigsten Produkte, im ganzen wenig, etwa 12 %, aus. Da nun die Ausbeute an Teer aus Steinkohlen nie 10 %

erreicht, so machen alle diese Produkte, auf Steinkohle berechnet, nicht einmal 1 % aus.

Bei solchem Ergebnis ist es natürlich von Bedeutung, ob und wie man die schweren Teeröle, den Asphalt und das Pech, die zusammen 82 % der Produkte aus Teer ausmachen, verwerten kann.

Wie nun bei der Destillation der Steinkohle die Koks, welche die größte Menge ausmachen, ein Produkt sind, welches um seiner selbst willen hergestellt wird, so spielen auch die schweren Teeröle, Asphalt und Pech aus Teer ihre eigene Rolle, wie bei »Verwendungen« näher auszuführen ist.

Dieser Umstand macht alle übrigen, auch die quantitativ geringen, verhältnismäßig billig. Darin liegt ein Grund, weshalb der Teer ein Rohstoff für viele Produkte, auch für solche, die nur geringe Ausbeute darstellen, geworden und geblieben ist.

Um aber die Gewinnung der großen Produkte und der kleinen zweckmäßig miteinander zu verbinden, ist ein bestimmter Gang der Arbeit erforderlich und dieser ist etwa folgender. Man nimmt erstens große Mengen in Arbeit, damit die in geringem Prozentsatze vorhandenen Bestandteile nicht zu sehr durch die unvermeidlichen Verluste einer jeden Operation leiden.

25 Tons, d. i. 25000 kg, liefern z. B. 500 kg Phenol und Homologe. Sie sind daher eine rationelle Ladung für die einzelnen Teerblasen.

Zweitens erwärmt man zu Anfang gelinde und steigert die Temperatur ganz allmählich, so daß diejenigen Produkte der Destillation, die erstarren können, Zeit dazu haben. Für eine Menge von 25000 kg ist infolgedessen die Destillationsdauer etwa 40 Stunden.

Drittens hält man sich an einfache, äußere Kennzeichen, um zunächst große Abschnitte zu machen, indem man die Vorlagen wechselt.

Von Thermometern ist in Anbetracht der Größe und Beschaffenheit der Apparate kein Gebrauch zu machen, um so weniger, als die Siedepunkte unzuverlässig sind. Überhaupt hat sich ergeben, daß die Thermometer weniger im Fabrikbetriebe anwendbar sind, als im Laboratorium. Hier ist das Kennzeichen, nach dem man die Vorlagen wechseln läßt, in erster Linie das spezifische Gewicht der Destillationsprodukte, und zwar unterscheidet man zunächst einfach: »leichte Öle« und »schwere Öle«.

Leichte Öle sind diejenigen, die auf Wasser schwimmen, schwere Öle diejenigen, die untersinken.

Ferner gibt es zwei kristallinisch erstarrende Produkte, Naphthalin und Anthracen, die sich eben dadurch zu erkennen geben, wenn die nötige Zeit gelassen wird. Das erstere rangiert nach den leichten, das zweite nach den schweren Ölen.

Die vier Abschnitte, welche zu machen sind, um 1. leichte Öle, 2. Naphthalin, 3. schwere Öle und 4. Anthracen getrennt aufzufangen, ergeben sich also aus richtiger Beobachtung des spezifischen Gewichts der Destillate und der periodenweise eintretenden Erstarrung dieser Destillate.

Die Gruppen der Phenole und der Basen geben sich bei dieser ersten Destillation nicht besonders zu erkennen; sie bleiben den übrigen Produkten, namentlich den flüssigen, beigemengt und werden diesen in näher zu beschreibender Weise entzogen. Für die Phenole ist die Löslichkeit in Alkalien ebenso maßgebend, wie für die Basen die Löslichkeit in Säuren.

Obwohl hiernach die ganze Arbeit in ihrem Wesen durch Versuche, die im kleinen Maßstabe gemacht sind, bestimmt wird, gibt sie doch ein deutliches Beispiel dafür, daß der technische Betrieb ganz anders verläuft, wie die Arbeit im Laboratorium.

Der Rückstand bei der ersten Destillation ist das dickflüssige »Pech«, welches nicht mehr überzutreiben, aber in geeigneter Weise aus den Retorten abzulassen ist (siehe weiter hinten).

Über die Apparate und den Gang der Destillation bleibt danach folgendes zu bemerken.

Die sogenannten »Teerblasen« sind aus eisernen Platten, d. h. aus Eisenblech gefertigte, stehende, zylindrische Gefäße, welche nicht nur 25000 kg fassen, sondern einen bedeutenden Steigraum lassen, weil die Masse anfangs stark schäumt. Dies hängt damit zusammen, daß Wasser, Gase und sogenannter Vorlauf entweichen; deshalb wird sehr langsam angewärmt und muß die vom Feuer bespülte Fläche groß sein, um Erhitzung einzelner Stellen zu vermeiden.

Unten sind weite Kranen angebracht, um das schwerfließende Pech abzulassen. Oben mündet seitlich 1. das Zuleitungsrohr, durch welches Teer aus Zisternen eingepumpt wird, 2. das einfache, weite Ableitungsrohr für die Dämpfe und Destillate (vgl. Figur 185).

Darin verläuft die Rohdestillation von 25000 kg Teer in etwa 40 Stunden, wie folgt.

Der Teer ist vorher durch langes Absitzenlassen von der Hauptmenge des Wassers befreit. Die Teerblase wird durch eine Pumpe von

oben beschickt. Wenn etwa 12000 kg eingeflossen sind, fängt man an zu heizen, während der Rest einströmt, so daß sich die ganze Masse sehr langsam durchwärmt.

Nach etwa 6 Stunden Heizens wird das Kühlrohr oben warm und erscheinen unten die ersten Tropfen; die Destillation beginnt. Man mäßigt dann das Feuer, damit nicht durch Wasser und andere Nebenstoffe starkes Steigen veranlaßt wird.

Wie bei jeder Destillation gibt es sogenannten Vorlauf, d. h.



Fig. 185. Teerblase.

ganz leicht siedende Beimengungen. Die ersten Dämpfe führen sogar brennbare Gase — wahrscheinlich Schwefelwasserstoff — mit. Mit Wasserdämpfen kommt etwas Ammoniak; ferner Schwefelkohlenstoff und aliphatische Verbindungen, Alkohol, Isocyanmethyl, Amylen usw.

Der »Vorlauf« sondert sich also in zwei Schichten. Die wässerige gehört infolge ihres Gehalts an Ammoniak zu dem Gaswasser, die ölige enthält schon Benzol und zwar solches, das mit sehr wenig der höher siedenden Homologen gemengt ist. Man erzielt demnach

durch Verarbeitung des öligen Vorlaufs wenig, aber hochprozentiges Benzol.

Sobald kein Wasser mehr kommt, empfiehlt es sich, die Destillation, die bis zu sehr hochsiedenden Produkten führt, durch Mitwirkung der Luftpumpe oder des überhitzten Wasserdampfes zu unterstützen. Man drückt also die warme, leichtfließende Masse auf andere Apparate — ebenfalls eiserne Zylinder —, die mit der Luftpumpe verbunden sind, über.

Die Druckverminderung geht bis auf 10 cm.. Dies entspricht einer Siedepunktserniedrigung von etwa 80°, so daß auch dadurch die Thermometerangaben an Wert verlieren.

Über die Destillate ist folgendes zu bemerken. Das erste ist

I. Leichtes Öl vom spezifischen Gewicht 0,83—0,99. Es färbt sich an der Luft bald dunkel und destilliert — bei 25000 kg — in etwa 7 Stunden. Es besteht hauptsächlich aus Benzol und dessen Homologen, enthält aber Beimengungen von Phenol und seinen Homologen sowie von Naphthalin und Pyridinbasen.

Das Naphthalin macht sich dadurch bemerklich, daß die Rohre sich zusetzen, wenn man die Destillate stark abkühlt. Man muß also häufig das Kühlwasser abstellen und wird auch hierdurch genötigt, langsam zu arbeiten.

Wenn die Destillate ein spezifisches Gewicht von 1,0 haben, also anfangen, im Wasser unterzusinken, wird die Vorlage gewechselt und kommt

II. Naphthalin-reiches Öl, auch Karbolöl oder Mittelöl genannt. Die ersten Partien desselben enthalten in der Regel so viel Naphthalin, daß sie erstarren. Man hat somit ein neues Kennzeichen, Kristallisation von Naphthalin. Nach kurzer Zeit bleibt das Destillat wieder flüssig und kommen die eigentlichen

III. Schweren Öle. Sie enthalten nebenbei Phenole und hoch siedende Basen, sind aber selbst nicht genügend charakterisiert. Nach einiger Zeit fangen die Destillate zum zweiten Male an zu erstarren und kommt der

IV. Rohstoff für Anthracen. Das Erstarren rührt zwar nicht mehr von Naphthalin her; doch spielen neben Anthracen, Phenanthren, Karbazol usw. eine Rolle. Sie haben sämtlich hohe Schmelzpunkte. Alle Kühlröhren müssen daher sehr warm bleiben, damit kein Erstarren in diesen stattfindet.

In diesem Stadium der Destillation ist daher die Hilfe von Dampf, und zwar von überhitztem Dampf, durchaus angebracht, um über-

zutreiben — zunächst in flüssiger Form, was noch ohne Zersetzung destillieren kann.

Dann bleibt in den Teerblasen

V. Das Pech. Es hat sehr hohe Temperatur und würde große Belästigung hervorrufen, wenn man es unmittelbar ins Freie ablassen wollte (mit etwa 400 °).

Regelmäßig entströmen ihm beißende Dämpfe, welche leicht mit großer Rauchbildung zur Entflammung kommen. Deshalb läßt man den Rest aus den Teerblasen, nachdem er etwas erkaltet, aber noch flüssig ist, in die sogenannten Pechkühler ab.

Diese bestehen aus eisernen Kästen oder gemauerten, allseitig geschlossenen Kammern. Darin läßt man stundenlang abkühlen und hat dann eine Masse, die man gerade noch in Formen oder kleinere Behälter ablassen kann, ehe sie vollständig erstarrt.

Die so erhaltenen Produkte sind sämtlich Gemenge und werden zum größeren Teile zunächst weiterverarbeitet und gereinigt, ehe man sie gebrauchen kann. Dabei kommen aber andere Verfahren in Gebrauch; es geschieht in Kolonnenapparaten unter Berücksichtigung der Siedepunkte und der spezifischen Gewichte. Auch diese Apparate sind zu hoch, als daß man im Betriebe selbst mit Beobachtung von Thermometern arbeiten könnte. Die Beurteilung geschieht auch hier weiter nach der Beschaffenheit der Destillate, indem man deren spezifische Gewichte fortlaufend mißt und Proben entnimmt. Diese werden dann im Laboratorium auf Siedepunkt mit dem Thermometer und auf andere Eigenschaften in eingehender Weise geprüft.

Nach dieser Beurteilung sondert man zunächst aus den leichten und schweren Ölen der Rohdestillation aus, was zwischen 80 und 150 ° siedet. Diese bilden nun die Gruppe der »leichten Öle« und werden, wie folgt, behandelt. Man läßt sie bei möglichst niederer Temperatur lange Zeit stehen und scheidet dadurch »Rohnaphthalin« aus. Dieser geht zu den bereits erwähnten ersten Kristallisationen und erfährt seine weitere Reinigung (vgl. Naphthalin).

Die flüssig gebliebenen Leichtöle werden dann, bevor man zum dritten Male fraktioniert, einer sachgemäßen Reinigung unterworfen.

Dazu gehört vor allem Schwefelsäure.

Die Öle werden mit einer bestimmten Menge, etwa 5 %, konzentrierter Schwefelsäure versetzt und während einer Stunde innig vermischt. Die Säure wirkt sofort ein, wie die Dunkelfärbung anzeigt, und sondert sich nachher als braune Schicht unter dem hellen Öl ab. Dadurch werden empyreumatische Beimengungen zerstört und außerdem einige Prozente basischer, stickstoffhaltiger Verbindungen entzogen.

Diese Basen haben zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, weil Anilin und Chinolin, die nun in anderer Weise hergestellt werden, dazu gehören.

Jetzt liefern sie hauptsächlich das für Spiritus gebräuchliche Denaturierungsmittel, die Pyridinbasen, die einen starken, beißenden Geruch haben. Die ersten Glieder der Reihe sind:

1. Pyridin, C_5H_5N, welches bei 116° siedet und das spezifische Gewicht 0,989 hat;
2. Picoline, mehrere Isomere, C_6H_7N, und Lutidine, C_7H_9N.

Im ganzen gibt es etwa zehn schwer zu trennende Homologe.

Diesen Basen verdankt der Teer seinen eigentümlichen, etwas reizenden Geruch, der dem davon befreiten Benzol usw. nicht zukommt.

Nachdem die braune Schicht abgezogen und der Rest von Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser entfernt ist, kommt Natronlauge, ebenfalls in geringer Menge (1—2 %), zur Anwendung. Sie bindet und löst die Phenole. Um die Menge der anzuwendenden Natronlauge festzustellen, setzt man zu einer abgemessenen Probe des Öles eine Natronlauge von genau bekanntem Gehalt, und zwar so lange, bis sich das Volumen nicht mehr ändert, nachdem man stark umgeschüttelt hat. Dann wird die so berechnete Menge von Natronlauge zu der größeren Ölmasse gegeben, lange Zeit stark durcheinandergetrieben und der Ruhe überlassen. Nach dem Abziehen der alkalischen Lösung ist das Öl zunächst durch Waschen mit Wasser von Alkali zu befreien.

Es gehen also aus dieser Arbeit hervor:

1. die zu fraktionierenden Gemenge leichter Kohlenwasserstoffe, d. h. des Benzols, Toluols usw., befreit von Basen und Phenolen;
2. die alkalisch-wässerigen Lösungen, welche Phenol, Kresol usw. enthalten;
3. das sogenannte Pyridin, dessen Verwendung genügend bezeichnet ist.

I. Zu der ersten Gruppe ist dasjenige Rohbenzol zu stellen, welches in bereits angedeuteter Weise dem Gasstrom, der von den Koksöfen entwickelt wird, zu entziehen ist. Da dieser Gasstrom nicht gereinigt, gesammelt und benutzt wird, wie Leuchtgas, sondern Heizgas bildet, so kann man ihm ohne Schaden alles Benzol entziehen.

Dazu waren aber besondere Einrichtungen zu treffen, und zwar erstens Herstellung von Koksöfen mit kontinuierlichem Betriebe, welche den Strom der Gase langsam und regelmäßig liefern wie der beschriebene; zweitens passende Apparate zur Entziehung von Benzol aus großen, voluminösen Massen von Rauchgasen.

Dies geschieht nun durch Waschen mit den oben schon genannten schweren Teerölen. Diese sind einerseits ein gutes Lösungsmittel, so daß sie Benzol und Toluol vollständig aufnehmen, und andererseits sieden sie so hoch, daß nachher wieder leicht zu trennen ist.

Die Art, wie dieser Fortschritt bewirkt worden ist, gibt das Bild der Entziehung gewisser Bestandteile, die ein Gasstrom mitführt, in sehr vollkommener Weise. Es handelt sich darum, der großen Menge von Gasen und Dämpfen, die ein Koksofen abgibt, das Benzol und ähnliche Kohlenwasserstoffe, die wenig ausmachen, vollständig zu entziehen, obwohl Benzol sehr flüchtig ist (Siedepunkt 80,5 °). Man muß den Gasstrom aufs sorgfältigste waschen, auch die nötige Zeit für die Absorption von Benzol lassen.

Zum Beispiel muß man 100 000—150 000 cbm Gas täglich (in 24 Stunden) waschen und große Störungen, die durch Verstopfung der Leitungen eintreten würden, völlig vermeiden. Dies gelingt am besten, indem man verschiedene Methoden der Waschung nacheinander zur Anwendung bringt, das Ganze aber so ordnet, daß der Gasstrom von den Koksöfen aus ohne jede Unterbrechung — Tag und Nacht — durch die Apparate geht.

Wesentlich drei Methoden des Waschens sind von Erfolg, nämlich:

1. Düsenwaschung. Man führt den Gasstrom nach der Abscheidung der teerigen Bestandteile und des mitgerissenen Kohlenstaubes in einen großen zylindrischen Raum, welcher gleichmäßig im Innern mit Ausspritzöffnungen für das Waschöl, mit sogenannten Düsen, ausgesetzt ist. Durch den nötigen Druck verspritzt man das Waschöl, so daß der ganze Raum davon erfüllt wird, wie von einem Nebel, während zugleich der Gasstrom durchstreicht.
2. Glockenwaschung. In einem zweiten zylindrischen Raum sind etwa 24 Scheiben übereinander angeordnet, auf welchen im ganzen 3—4000 Glocken stehen. Diese Glocken tauchen mit dem Rande in Waschöl und nehmen die von unten zuströmenden Gase in ihrem Hohlraum auf, weil die Scheiben unter jeder Glocke eine oder mehrere Durchbohrungen haben. Aus dem Hohlraum können die Gase nur weiterziehen, indem sie das Waschöl — in ganz geringer Schicht — durchdringen. Diese Durchdringung findet zuerst an sämtlichen Glocken, die auf der untersten Scheibe angeordnet sind, statt und wiederholt sich 24 mal.
3. Hordenwaschung. Ein dritter Zylinder ist mit geflochtenen Horden, die scheibenförmig übereinander angebracht sind, ausgesetzt. Diese werden von oben mit Waschöl berieselt, während der Gasstrom von unten eintritt.



Die verschiedene Einrichtung der Waschapparate und die Anordnung des Ganzen sieht man auf Figur 186.

Das »Waschöl« besteht aus den »schweren Teerölen«, die reichlich zur Verfügung stehen. Es sind zwischen 240 und 320° siedende Öle, welche, wie erwähnt, etwa 20% der Teerdestillate ausmachen und daher immer nur zum geringen Teil für diese erste Art der Verwendung in Betracht kommen können.

Sie werden den Gasen, nach dem Prinzip des Gegenstroms, entgegengeführt, nämlich so, daß die Wirksamkeit des Lösungsmittels immer im umgekehrten Verhältnis zu der Menge der zu lösenden Substanz steht.

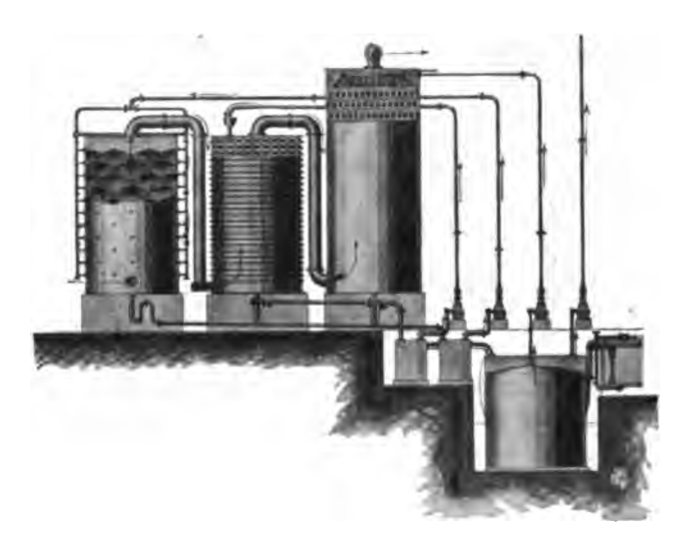


Fig. 186. Gaswaschung.

Das Lösungsmittel ist am wirksamsten, wenn es noch nichts aufgenommen hat, und verliert um so mehr an Wirksamkeit, je mehr es aufnimmt. Die Menge der zu lösenden Substanz dagegen ist am größten, wo die Waschung anfängt, am kleinsten, wo die Waschung aufhört.

Also ergibt sich das Prinzip des Gegenstroms: das Waschöl wird von dem hintersten Waschapparat zurückbewegt zu dem ersten und von dem ersten zur weiteren Verarbeitung entnommen.

Um dann das »Benzol« abzutreiben und das Waschöl wieder benutzen zu können, destilliert man in gleich näher zu beschreibenden Kolonnenapparaten bei Temperaturen, die kein Waschöl in Dampf verwandeln. Immerhin wird, um die Trennung vollständig zu machen, in den Apparaten eine Temperatur von 110—115° hergestellt und dem

in die Blase eintretenden Wasserdampf eine Spannung von 4—5 Atmosphären gegeben.

Natürlich ist das »Benzol« zunächst unrein, und es verbindet sich daher gleich ein zweiter Kolonnenapparat für die Rektifikation des Benzols mit dem ersten (vgl. Fig. 187).

Im ganzen sieht man hieraus, daß das Ergebnis — Gewinnung von Benzol aus den Rauchgasen der Koksöfen — nicht leicht zu verwirklichen war, und daß man nicht einen, sondern mehrere Apparate mit sehr feinen Einrichtungen benötigt, wenn man erzielen will, was

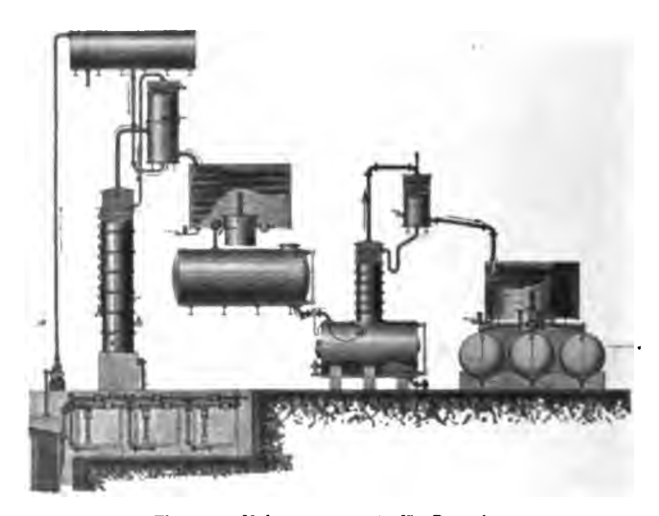


Fig. 187. Kolonnenapparate für Benzol.

möglich ist. Vor solchen Schwierigkeiten bleibt man in der Technik nicht lange stehen, wenn man sieht, daß sie sich bezahlt machen.

Aus solchem Betriebe gingen bei uns zuerst im Jahre

1894	4000	Tonnen Rohbenzol hervor,
1896	7000	» » »

und seitdem so viel größere Mengen, daß der Preis des Benzols, der noch im Jahre 1890 über 100 Mark für 100 kg betrug, im Jahre 1900 durchschnittlich 20 Mark ausmachte.

Es folgt also die Rektifikation des Rohbenzols, welches wesentlich zwei Quellen entstammt:

1. den »Leichtölen« aus Gasteer;
2. den Koksofengasen,

wie zuletzt ausgeführt.

Damit beginnt die Darstellung von Benzol, Toluol usw. für die Zwecke der Farbstoffabrikation.

Zur Darstellung der hierfür geeigneten Fraktionen aus dem Gemenge der leichten Kohlenwasserstoffe dienen wieder Kolonnenapparate. Diese sind dem besonderen Zwecke in mancherlei Art angepaßt. Alle haben den säulenförmigen Aufsatz auf der Destillierblase mit vielen, z. B. 24, tellerförmigen Einsätzen, welche den von der Blase kommenden Dämpfen nur beschränkten Durchgang gestatten.

Äußerlich wie ein Rückflußkühler erscheinend, wirkt dieser Aufsatz ganz anders. Es wird nicht etwa das ganze Destillat verdichtet und zurückgeführt, sondern eine Trennung bewirkt, die um so vollständiger wird, je größer die Zahl der in der Kolonne angebrachten Einsätze ist. Denn auf jedem dieser Einsätze verdichtet sich das von der Destillierblase oder von dem unteren Einsatze kommende Destillat, um nach kurzer Zeit von neuem ins Sieden zu kommen, mit dem Ergebnis, daß jedesmal eine verhältnismäßig größere Menge der leichter flüchtigen Bestandteile destilliert, während eine verhältnismäßig größere Menge der schwerer flüchtigen Stoffe zurücktropft.

In diesem Falle wird das Destillat alsbald reicher an Benzol und ärmer an Cumol, weil alle diese Einsätze ihre Temperatur nur von unten aus erhalten und nach oben zu allmählich weniger warm werden. Natürlich wird das Destillat auch ärmer an Xylol und Toluol, und zwar um so mehr, je besser die Einrichtung des Apparats und je langsamer der Betrieb ist.

Thermometer sind auch hier schwer anzubringen und kaum in der für kleine Arbeit eingeführten Weise zu benutzen, da man ja nicht sofort die Heizung abstellen kann. Genauer fraktioniert wird nur die in gleich anzugebender Weise entnommene Probe.

Dagegen haben derartige Destillierapparate in der Regel noch einen Dephlegmator. Die Bezeichnung ist von der Spiritusindustrie übernommen, weil man dort das »Phlegma« oder die »Schlempe« von dem Spiritus zu trennen hat, und geht im allgemeinen auf dasselbe hinaus wie die Kolonne, insofern sie dem Dampfgemisch, bevor es in den Kühler tritt, noch mitgerissene, schwersiedende Gemengteile tunlichst entzieht. Nur ist die Einrichtung eine andere. Es sind nicht tellerartige, schalenförmige, kurz horizontal angebrachte Einsätze in den Weg der Dämpfe eingeschaltet, sondern aufrechtstehende Rohre, die von mäßig kaltem Wasser oder von kalter Luft umspült sind.

Es kommt wieder der bei der Benzolgewinnung aus Rauchgasen erörterte Grundsatz zur Geltung. Wenn man eine Trennung bewirken will, die schwierig und langsam erfolgt, so begnügt man sich nicht mit

einer gewissen Art von Einrichtungen, die dazu führen können, sondern bringt verschiedenartige Einrichtungen neben- oder hintereinander an. Die Form des Dephlegmators ist wechselnd.

In den Benzolapparaten findet sich gewöhnlich ein schlangenförmig gebogenes, in der Luft stehendes Rohr. Es verdichtet sich also durch Luftkühlung in diesem Dephlegmator noch eine gewisse Menge von Toluol usw., welche zurückfließt, während leichter siedende Anteile, also die Dämpfe von Benzol, weitergehen.

Das Gesamtbild eines solchen Destillierapparates, der auf einer Blase angebracht ist, stellt sich wie folgt dar.

Man erkennt den Rektifikator, den Dephlegmator, den Kühler und sieht gewöhnlich eine Einrichtung zur Entnahme von Proben, die ins Laboratorium zu schicken, auf ihren Siedepunkt zu prüfen sind usw. Diese Proben werden aus dem eingeschalteten Glasgefäß ohne Unterbrechung der Arbeit entnommen.

Solche Apparate erfüllen die für den technischen Betrieb unbedingt zu stellende Aufgabe. Sie liefern bei gleicher Betriebsart immer die gleichen Destillate aus den gleichen Rohprodukten.

Man arbeitet natürlich nicht auf ganz reines Benzol oder Toluol; aber die Unterschiede der Siedepunkte sind groß genug, um immer »Benzol« von gleicher Beschaffenheit und genügender Reinheit mit Hilfe dieser Apparate zu gewinnen.

Man urteilt im Betriebe, ohne Thermometer, nach der Beschaffenheit der Destillate und schickt Proben von diesen, die in bezeichneter Weise ohne Unterbrechung des Betriebes entnommen werden, ins Laboratorium. Dort kommen folgende Eigenschaften des Benzols und der homologen Kohlenwasserstoffe in Betracht:

	Siedepunkt	Spez. Gewicht bei 20° C
Benzol, C_6H_6	80,5°	0,879,
Toluol, C_7H_8	111°	0,865,
Xylole, C_8H_{10}	137,5—142°	ca. 0,86,
Cumole, C_9H_{12}	163 - 166°	» 0,87.

Danach geht Benzol bedeutend früher über als die Homologen. Das spezifische Gewicht der Destillate steigt aber nicht mit dem Siedepunkte. Es nimmt zunächst merklich ab.

Benzol, C_6H_6, hat nach der Kekuléschen Theorie die durch folgende Formel angegebene Konstitution:

```
       H
      C
  HC//  \\CH
   ||    |
  HC     CH
     \ C//
       H
```

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und betäubender Wirkung. Diese Wirkung hat sogar in einzelnen Fällen mit tödlichem Ausgange geendet.

Es brennt leicht mit stark rußender Flamme.

Mit Rücksicht auf diese beiden Eigenschaften sind große Benzollager mit besonderer Vorsicht zu behandeln.

Das flüssige Benzol erstarrt in der Kälte zu einer bei $+4^{0}$ schmelzenden Kristallmasse. In dieser Beziehung verhalten sich die Homologen wesentlich anders. Namentlich wird Toluol bei -20^{0} noch nicht fest.

Man kann daher durch das Verhalten in der Kälte unterscheiden:

reines Benzol,
toluolhaltiges Benzol,
toluolreiches Benzol.

Dies wird zur Trennung in der Weise benutzt, daß man Benzol ausfrieren läßt und die Kristallisation abpreßt oder besser abschleudert, so daß Benzol mit wenig Toluol zurückbleibt.

Dagegen ist Benzol von anderen stets vorhandenen Beimengungen schwieriger zu trennen. Thiophen, C_4H_4S, ist fast in jedem Benzol vorhanden und durch die blaue Reaktion mit Isatinsulfosäure leicht zu erkennen. Es macht nur etwa $^1/_2$ % im Benzol aus, haftet demselben aber sehr fest an, obwohl es schwer erstarrt. Der Siedepunkt ist 84^{0}, so daß die Fraktionierung keinen Erfolg hat.

Ebenso sind Spuren der leicht siedenden Produkte der trockenen Destillation, welche hauptsächlich als »Vorlauf« ausgesondert wurden, gewöhnlich noch im Benzol nachzuweisen, namentlich Schwefelkohlenstoff. Endlich gibt es Kohlenwasserstoffe anderer Konstitution, aber zwischen Benzol und Toluol siedend, die schwerer zu kennzeichnen sind.

Wenn man daher ganz reines Benzol haben will, als Maßstab des Vergleichs in besonderen Fällen, so tut man besser, es aus Benzoesäure darzustellen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Kalk}}{CaO} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

Doch kann man sagen: für den Zweck der Farbenfabrikation ist kein Benzol erforderlich, welches ganz frei von Thiophen und Toluol ist.

Eine Hauptverwendung ist die für Nitrobenzol bzw. Anilin. Dabei werden Beimengungen ganz anderer Art durch die Reaktion selbst ausgesondert, und hat eine geringe Beimengung von Nitrotoluol bzw. Toluidin meistens kein Bedenken.

Ferner ist es üblich, für manche Zwecke Gemenge von Benzol und Toluol zu verwenden, von denen ein bestimmtes Verhältnis — angezeigt durch die Siedepunktsgrenzen — verlangt wird. Z. B. verwendet man 90prozentiges Benzol, d. h. ein Gemenge, von dem 90 % unter 100° sieden, und 90prozentiges Toluol, d. h. ein Gemenge, von dem 90 % bis 110° sieden.

Um diese allgemein übliche Bezeichnung zu erläutern, sei folgendes Beispiel angeführt.

Von sogenanntem 90prozentigen Benzol, welches großen Verbrauch aufweist, sieden:

bis zu	85°	90°	95°	**100°**	105°	115°
Anteile	20	72	84	**90**	95	98.

Es ist also weit entfernt davon, 90 % Benzol zu enthalten; man findet 78—79 %. Also werden unter dem Namen »Benzol« und »Toluol« sehr verschiedene Destillationsprodukte in den Verkehr gebracht und benutzt. Zu deren richtiger Beurteilung führt erst eine besondere Untersuchung [1]).

So steht es in vielen hier in Betracht kommenden Fällen. Das gilt also im allgemeinen.

Was man im Handel als chemisch reines Benzol bezeichnet, ist gewöhnlich in folgender Weise hergestellt. Man sondert bei der Destillation in Kolonnenapparaten das zuerst Übergehende, also dem Siedepunkt 80 und 82° Entsprechende aus und läßt dieses in einer Kältemischung ausfrieren, um dann die Kristalle von der Mutterlauge durch Pressen oder Abschleudern zu trennen.

Auch dieses Benzol gibt noch Reaktion auf Thiophen und Schwefelkohlenstoff, wenn auch unbedeutend.

Natürlich wird außerdem in den Verkehr gebracht, was aus den Kolonnenapparaten als andere Fraktionen austritt, und was beim Ausfrieren abfließt. Dieses »Benzol« oder »Toluol« ist bedeutend unreiner. Gleiches gilt im allgemeinen von den höheren Homologen: Xylol und Cumol.

[1]) Vgl. Chemische Industrie, 1911 S. 264.



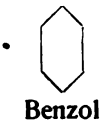
Benzol und Toluol gibt es nach Erfahrung und Theorie nur in einer Form, Xylol und Cumol aber kommen als Isomere nebeneinander im Steinkohlenteer vor. Wenn man nun schon bei Benzol und Toluol so große Schwierigkeit findet, vollständig von Beimengungen anderer Art zu trennen, daß man gewöhnlich ein Benzol von gewisser Beschaffenheit verwendet, so wird die Aufgabe bei Xylol und Cumol noch verwickelter.

Wenn man die Destillation und Rektifikation mit allen Hilfsmitteln so oft wiederholt, daß anders geartete Verbindungen, Thiophen und dergleichen, bis auf ein Minimum entfernt werden, wie dies bei Benzol und Toluol unter Umständen geschieht, so muß man sich bei Xylol und Cumol bewußt sein, daß diese Mittel nicht ausreichen, um die vorhandenen Isomeren voneinander zu trennen.

Es fragt sich also, ob man zu diesem Zweck noch andere Methoden neben der Destillation anwenden muß. Diese Frage ist in der Technik nicht allgemein, sondern von Fall zu Fall zu unterscheiden. Es kommt dabei in allen derartigen Fällen immer wesentlich auf den Verwendungszweck an.

Betrachtet man z. B. den Grund der Verschiedenheit der isomeren Xylole, wie er sich aus der Konstitution des Benzols und der relativen Stellung der Seitenketten im Benzol herleitet, so sieht man, daß diese Verschiedenheit durch weitere Veränderungen ebensowohl verschärft als auch gemildert werden kann.

Die Isomerie findet, wenn man das Benzol durch ein Sechseck bezeichnet, wie es üblich ist,



Benzol

ihren Ausdruck in folgenden Formelbildern:

CH_3 CH_3 — CH_3 CH_3 — CH_3 CH_3

ortho-Xylol meta-Xylol para-Xylol.

Sie lassen sofort erkennen, daß es nicht gleichgültig ist, ob man die Stellung der Methylgruppen (CH_3) verändert, oder ob man sie unverändert läßt und neue, aber gleiche Gruppen, z. B. die Nitrogruppe, NO_2, und die Aminogruppe, NH_2, einführt.

Im ersteren Falle wird man die Unterschiede nicht vermindern. Die durch Oxydation entstehenden Aldehyde sind in ihrem Verhalten sehr verschieden. Es reagiert meistens nur einer derselben in genügender Weise, z. B. der meta-Tolylaldehyd,

$$\mathrm{m}\ C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CHO}$$

allein, wenn es sich um die Darstellung gewisser Farbstoffe der Malachitgrünreihe handelt.

Wenn man also Xylol für diesen Zweck verarbeitet, so muß man die Isomeren genau scheiden, und zwar geschieht dies, indem man längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch allein das meta-Xylol nicht oxydiert wird. Die anderen gehen in Säuren über und werden als solche entfernt, bevor man von neuem rektifiziert.

Anders steht die Sache, wenn man Xylol dadurch verändern will, daß man den Benzolrest verändert und wenn man dann Reaktionen vollzieht, welche die neu eingeführten Gruppen, etwa die Aminogruppe, NH_2, oder die Sulfosäuregruppe, SO_3H, betreffen. In diesem Zusammenhange wird die Isomerie der Xylole um so weniger Bedeutung behalten, je größer und verwickelter das Molekül des mit dem Amin oder der Sulfosäure hergestellten Farbstoffes ist.

Ein solcher Fall liegt vor, wenn man die »Azoverbindung« aus Xylidin benutzt, um damit Farbstoffe zu machen, die z. B. folgende Formel haben:

$$C_6H_3\langle{}^{(CH_3)_2}_{N=\!=}N\cdot C_{10}H_4\langle{}^{OH}_{(SO_3H)_2}$$

Xylolrest Azogruppe Naphtholdisulfosäurerest.

In solchem Zusammenhange tritt die in der Isomerie der Xylole begründete Verschiedenheit mehr zurück.

Man stellt also in kleineren Versuchen fest, welchen Einfluß diese Isomerie auf den Farbenton des kompliziert zusammengesetzten Moleküls hat, und braucht zu diesen Versuchen natürlich jedesmal die vollkommen reinen Verbindungen ebenso, wie man immer zum Zwecke von Vergleichen ganz reines Benzol und Toluol haben muß. Aber für den größeren Betrieb stellt sich die Sache dann so, daß man mit Kolonnenapparaten dasjenige Xylol herstellt, welches den gewünschten Farbenton liefert, weil es vorwiegend eines der Isomeren enthält, ohne gerade ganz frei von den anderen zu sein.

Also stellt man nicht immer chemisch reine Verbindungen her; aber man benutzt Methoden, welche dazu führen, immer wieder denselben Reinheitsgrad und die gleiche Beschaffenheit zu erzielen. Welcher Grad dies sein muß, hängt von der Verwendung ab.

Nun kommen tatsächlich im gewöhnlichen Steinkohlenteer alle drei Xylole vor:

	Siedepunkt:	Schmelzpunkt:
ortho-Xylol	141,0—142°	flüssig,
meta- »	139°	dgl.,
para- »	137,5—138°	15°;

also zunächst ein Gemenge, zwischen 137,5 und 142° siedend, welches durch Destillation nur reich an ortho- oder para-Verbindung zu machen ist. Das genügt für viele große Zwecke und wird deshalb so genau ausgeführt, wie es möglich ist.

Aus dieser Betrachtung erklärt sich eine häufig wiederkehrende Bezeichnung. Man unterscheidet Benzol für Rot und Benzol für Blau, ebenso wie man Blei für die Herstellung der gebräuchlichen weißen Farbe und Blei für Apparate, welche der Einwirkung von Säuren widerstehen, unterscheidet. Das erste muß rein sein, weil sonst die Farbe nicht rein weiß erscheint, das zweite soll erhebliche Mengen von Antimon enthalten, um Widerstand zu leisten.

Ebenso erklären sich die Unterschiede bei dem Benzol; für einzelne Zwecke ist Freiheit von Toluol usw. erwünscht, für andere aber durchaus nicht. Vollkommen chemisch rein ist schließlich kein Blei und kein Benzol, wie es in der Technik gebraucht wird, aber ihre Beschaffenheit ist durchaus nicht gleichgültig. Beide sind so gereinigt, wie es der Zweck erfordert. Insbesondere ist Benzol für Rot und Benzol für Blau so hergestellt, daß sich das erste für Fuchsin, das andere für Triphenylrosanilin eignet.

Überhaupt stellt man im Großbetriebe nur das her, was man gebraucht und reinigt man soweit, wie es nötig ist.

Daran schließt sich aber ganz natürlich die Frage: was wird aus demjenigen Teil der Gruppe der »leichten Teeröle«, welcher nach Aussonderung des für die Farbstoffabrikation Brauchbaren übrig bleibt? Darauf ist zu sagen: man braucht in großem Masstabe sogenannte Solvent-Naphtha (Auflösungsnaphtha), welche großenteils aus Xylolen und Trimethylbenzolen besteht[1]). Sie ist zuerst zum Lösen und Aufquellen von Kautschuk bei Herstellung wasserdichter Zeuge in Aufnahme gekommen und dient jetzt für andere Lösezwecke nicht weniger.

II. Die zweite wichtige Gruppe ist diejenige der Phenole. Deren Typus ist das einfachste Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$.

---

[1]) Vgl. G. Schultz: »Bestandteile des Steinkohlenteers, Mitteilungen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1909 und 1910.

a) Das Phenol ist eine weiße, kristallinische Verbindung, welche leicht Wasser anzieht und in 20 Teilen Wasser löslich ist. Sie schmilzt bei 42° und siedet bei 182°. Mit Alkalien bildet sie salzartige Verbindungen, die in Wasser leichter löslich sind, z. B. $C_6H_5 \cdot ONa$.

Phenol besitzt ausgezeichnete antiseptische Eigenschaften, so daß sich vegetabilische und animalische Stoffe, mit Phenollösung imprägniert, nicht verändern, weil Phenol alle Bakterien tötet. Infolgedessen findet Phenol große Verwendung; dabei steht es so, daß die Farbstoffindustrie Vorteil darin findet, ein verhältnismäßig sehr reines Phenol zu benutzen, während die unreinere, sogenannte Karbolsäure genügende Verwendung anderer Art hat.

Die Darstellung reinen Phenols gründet sich teils auf Synthese, teils darauf, daß die im Steinkohlenteer vorkommenden Homologen, die Kresole,

$$C_7H_8O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix},$$

weniger Verwandtschaft zu den Alkalien haben als Phenol selbst.

Das Ausgangsmaterial für beide, für das Phenol und die Kresole, bilden alle rohen Teeröle, sowohl leichte wie schwere. Aus allen scheidet man zunächst durch Fraktionierung aus, was zwischen 150 und 200° siedet, also die Fraktion, welche sich an die für Benzol und Homologe ausgesonderte, zwischen 80 und 150° übergegangene Fraktion anschließt.

Auch in diesem Falle hält man zuerst weite Grenzen ein; zunächst will man sicher sein, daß kein Phenol, Kresol usw. in einer anderen Fraktion verbleibt.

Die so ausgesonderte enthält aber viel Kohlenwasserstoffe und nur 20—25% in Alkali lösliche Stoffe. Genau bestimmt wird die Menge der letzteren in der schon angeführten Weise durch Schütteln mit Natronlauge von 1,3—1,35 spezifischem Gewicht.

Wenn man nur Phenol gewinnen will, so wendet man zunächst für die große Menge des Öls weniger als die berechnete Menge Natronlauge an. Die Folge davon ist, daß die Hauptmenge der vorhandenen Kresole gleich ungelöst bleibt. Denn das Phenol hat die stärkere Verwandtschaft zu dem Alkali und bemächtigt sich demgemäß zuerst der vorhandenen Menge desselben.

Nachher überläßt man die so hergestellte Lösung von Phenolnatrium der Einwirkung der atmosphärischen Luft in der Kälte. Dabei scheidet sich noch etwas Naphthalin und braune, harzige Substanz ab. Die klare Lösung wird dann mit Kohlensäure gesättigt. Das genügt, um das Phenol wieder abzuscheiden, welches weiterhin in Kolonnen-

apparaten, dem Bedürfnis entsprechend, rektifiziert wird. Diese Apparate haben meistens silberne Kühlschlangen, weil das Phenol andere Metalle angreift und dadurch unansehnlich wird.

b) Kresole, d. h. isomere Verbindungen der Formel

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{OH}.$$

Im Steinkohlenteer sind alle drei Isomeren, ortho-, meta- und para-Kresol enthalten. Wenn man also die zunächst in den Ölen zurückgelassenen Kresole durch Anwendung von etwas mehr Natronlauge löst und wieder durch Kohlensäure ausfällt, erhält man ein Gemenge.

Im reinen Zustande unterscheiden sich die drei Isomeren wie folgt:

	Schmelzpunkt:	Siedepunkt:
ortho-Kresol, C_7H_8O	32°	188°,
meta- » »	flüssig	201°,
para- » »	36°	199°.

Sie sind schwer zu trennen. Hauptsächlich dienen die Kresole zur Desinfektion und haben vor Phenol den Vorzug, weniger giftig zu sein. Für die Herstellung der mit Rücksicht darauf verwendeten Präparate, des Lysols und des Kreolins, ist eine genaue Trennung der Isomeren nicht erforderlich.

Wenn ganz reines Präparat hergestellt werden soll, schmilzt man ortho- bzw. para-toluolsulfosaures Kalium mit Kali. Meta-Kresol entsteht bei der Destillation von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid.

Für die Zwecke der Farbstoffabrikation begnügt man sich, die bei ungefähr 188° siedende Fraktion, als die an ortho-Kresol reiche, und die bei ungefähr 199° siedende, als die an para-Kresol reiche, darzustellen.

III. Naphthalin, $C_{10}H_8$

Das dritte Produkt ist das gut und leicht kristallisierende Naphthalin, dessen Schmelzpunkt 79—80° und Siedepunkt 216—217° ist; im chemischen Charakter dem Benzol ähnlich, ist es leicht löslich in Alkohol usw.

Es besitzt in hervorragendem Maße die Eigenschaft zu sublimieren, d. h. sich ohne vorheriges Schmelzen bei niedriger Temperatur zu verflüchtigen. Es findet sich daher, wie schon erwähnt, überall, wo Destillationsprodukte der Steinkohlen selbst oder des Teeres sich absetzen und sammeln, im Leuchtgase und in allen Zwischenprodukten,

hauptsächlich in den leichten Ölen und in den von 166—200°, also oberhalb der Cumole übergehenden Ölen.

Im Fabrikbetriebe wirkt die Neigung des Naphthalins zu sublimieren mitunter belästigend. Wo mit großen Mengen bei erhöhter Temperatur zu arbeiten ist, erhält man den Eindruck, daß in dem Raume ein ganz feines Schneegestöber anfängt sich bemerklich zu machen. Durch die überall auftretenden Flitter von Naphthalin werden auf die Dauer alle empfindlichen Schleimhäute etwas angegriffen. Im übrigen ist die Verarbeitung einfach und die Ausbeute gut.

Dies ist wesentlich, weil in der Farbstoffindustrie der Verbrauch von Naphthalin bereits sehr groß ist und stetig zunimmt. Auch als Brennstoff für Gasmotoren dient es zuweilen. Man schmilzt es, führt die Dämpfe durch ein Rohr in den Zerstäuber und läßt es von Luft aufnehmen. Das Gemenge von Naphthalindampf und Luft wirkt in der Explosionskammer, wie ein Gemenge von Benzindampf und Luft.

Die Reinigung des Naphthalins vollzieht sich in folgender Weise:

Man preßt ab, wäscht wiederholt mit Natronlauge und setzt dann 10% Schwefelsäure von 45° Bé zu. Nachdem auch diese wieder ausgewaschen ist, wird nochmals auf 100° erwärmt, da die Phenole schwer zu entfernen sind. Endlich wird destilliert und dabei geht Naphthalin bei 210° in dickem Strahl über (vorher Naphthalin mit Kristallwasser).

Dann folgt bei 235—240° ein gelbes Öl, bestehend aus α- und β-Methylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_8$. Dieser Umstand, daß isomere Monomethylnaphthaline erhalten werden, während man nur ein einziges Toluol kennt, hat seine Bedeutung für die Auffassung der Naphthalinderivate.

Die 8 Wasserstoffatome des Naphthalins sind zwar alle, denen des Benzols ähnlich, in einem festen, aus 10 Kohlenstoffatomen gebildeten Kerne gelagert. Da es aber 10 Kohlenstoffatome und nur 8 Wasserstoffatome sind, muß man annehmen, wie das Schema andeutet, daß ein Teil des Kernes nur aus Kohlenstoff besteht, und es ist nicht gleichgültig, ob die Methylgruppe ein Wasserstoffatom vertritt, welches näher bei dieser, nur aus Kohlenstoff gebildeten Stelle seinen Platz hat oder weiter davon ab.

In dieser Beziehung sind 4 Plätze gleich (α) und 4 Plätze davon zu unterscheiden (β):

α α
β β
β β
α α

Deshalb gibt es α- und β-Monomethylnaphthalin, also schon Isomerie bei der Substitution des ersten Wasserstoffatoms und im ganzen sehr viel mehr Isomerie bei den Naphthalin- als bei den Benzolderivaten.

Nach den Methylnaphthalinen folgen bei der Destillation die »schweren Öle«, die im wesentlichen aus Dimethyl- und Trimethylbenzolen bestehen, aber auch weniger bestimmte Kohlenwasserstoffe enthalten.

IV. Anthracen ist der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, dessen Konstitution die Formel

angibt. Es ist eine weiße, in Blättchen oder monoklinen Tafeln kristallisierende Verbindung, die im reinen Zustande violette Fluoreszenz zeigt (bei Tageslicht).

Diese wird deutlicher, wenn man mit Alkohol befeuchtet, das Glas tief hält und von oben betrachtet. Das im durchgehenden Lichte weiße Anthracen erscheint dann im auffallenden Lichte violett.

Die kleinste Menge des häufig beigemengten Chrysogens hebt die Fluoreszenz auf. Durch die bleichende Wirkung des Sonnenlichtes wiederum verliert das Chrysogen seine gelbe Farbe, und dann tritt die Fluoreszenz hervor, auch bei unreinem Anthracen.

Der Schmelzpunkt des Anthracens liegt bei 213°. Die Sublimation erfolgt schwierig und die Destillation erst bei 351°.

Durch Oxydationsmittel wird es in Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, übergeführt, also nicht in eine Säure, wie die meisten anderen Kohlenwasserstoffe.

O
C
C
O

Anthrachinon.

Im übrigen ist es sehr passiv und schwer löslich. Z. B. lösen:

100	Teile	Alkohol vom spez. Gewicht 0,794	bei 78°:	0,83 Teile,
100	»	Äther	» 15°:	1,17 »
100	»	Benzol	» 15°:	0,97 »

An Umkristallisieren großer Mengen ist daher kaum zu denken. Die Reinigung ist überhaupt so erschwert, daß man sich im größeren

Betriebe mit verschieden, z. B. grün aussehenden Produkten begnügt, welche oft nur 80 % Anthracen enthalten.

Es wird dadurch eine zweite Reinigung beim Anthrachinon bzw. beim Dichloranthracen erforderlich; dies hat seine Bedeutung, weil das Anthracen einem der größten Farbstoffbetriebe, der Alizarinherstellung, dient.

Man könnte wohl daran denken, Anthracen, welches aus Teer nur in geringen Mengen von etwa 2 % hervorgeht, anders herzustellen. Mit Rücksicht darauf verdient erwähnt zu werden, daß Anthracen vielleicht kaum als solches fertig im Steinkohlenteer vorhanden ist, vielmehr als sekundäres Produkt aus phenolartigen Verbindungen entsteht, wenn die Teerdestillation bei hohen Temperaturen ihr Ende erreicht.

Z. B. ist folgende Gleichung durch einzelne Erfahrungen bestätigt:

$$\underset{\text{Kresol}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown OH\end{matrix}} + \underset{\text{Kresol}}{\begin{matrix}HO\diagdown\\ H_3C\diagup\end{matrix}C_6H_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Anthracen}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ |\\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}C_6H_4} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Kurz, die Anthracendarstellung kann andere Gestalt gewinnen. Vorläufig nimmt die Reinigung des Teeranthracens etwa folgenden Verlauf.

Da man den gewöhnlichen Weg der Reinigung nicht einschlagen kann, betritt man einen anderen. Die gewöhnliche Art, zu reinigen, besteht darin, daß man löst und die Nebenstoffe ungelöst zurückläßt. Hier tut man das Umgekehrte. Man wendet alle Mittel an, welche geeignet sind, die Nebenstoffe zu entfernen und behält ein möglichst davon befreites Anthracen zurück. Es handelt sich also um Trennungen besonderer Art, und man kann immer nur mäßigen Erfolg im Großbetriebe erwarten.

Das aus der Destillation des Steinkohlenteers hervorgegangene Rohanthracen, ein fettiger, sehr unreiner Rohstoff, wird folgenden Hauptarbeiten unterworfen.

Zunächst findet ein Abschleudern und Abpressen statt, mit dem Erfolge der Entfernung aller öligen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Beimengungen. Die dadurch erhaltenen, scheinbar trockenen Preßkuchen werden dann geschmolzen, um alles darin noch enthaltene Wasser zu entfernen. Denn die Feuchtigkeit verhindert den richtigen Angriff der weiteren Mittel. Diese in geschlossenen eisernen Apparaten zur Reinigung angewendeten Mittel sind solche, die das Anthracen selbst ungelöst lassen; namentlich Pyridinbasen, die also auch hier Verwendung finden.

Sie bringen die Hauptmenge der Verunreinigungen nach und nach in Lösung, nämlich Phenanthren, $C_{14}H_{10}$,

CH = CH

ein Isomeres des Anthracens, Karbazol, $C_{12}H_9N$, Akridin, $C_{18}H_9N$, sowie Paraffine, wenn sie vorhanden sind.

Durch wiederholte Waschungen bringt man ein Produkt zustande, welches im besten Falle 95 % Anthracen enthält. Das daraus hergestellte Anthrachinon (siehe bei Alizarin) oder andere Derivate bedürfen daher als solche noch weiterer Reinigung.

Aus diesen Angaben geht zur Genüge hervor, daß die Aussonderung der vier Hauptstoffe, deren die Farbstoffindustrie bedarf, nämlich des Benzols, des Phenols, des Naphthalins und des Anthracens, recht große Schwierigkeiten macht. Da nun zugleich die Ausbeute im ganzen gering ist, würde die Teerverarbeitung nur mit unverhältnismäßigen Kosten zu betreiben sein, wenn nicht die anderen Produkte aus Teer ihre Bedeutung hätten.

Diese, neben Benzol bis Anthracen aus dem Teer gewonnenen Produkte sind erstens die sogenannten »schweren Öle«, der Hauptmenge nach zwischen 240 und 270 ° siedend, und zweitens das Steinkohlenteerpech, der Rückstand in den Retorten.

Von diesen hat nun jedes seine Bedeutung; darauf beruht es, daß der Steinkohlenteer unter allen Umständen mit Vorteil verarbeitet werden kann.

Bezüglich der »schweren Öle« gilt folgendes.

Sie sind als Rohmaterial für die Gewinnung von Pyridinbasen immer zu berücksichtigen, meistens sogar besser als die leichten Öle, da die Homologen des Pyridins schon ziemlich hoch sieden. Da es auf die Phenole hierbei nicht mehr ankommt, wird zuerst mit Natron gewaschen und dann Schwefelsäure zur Bindung der Pyridinbasen benutzt.

Namentlich dienen die schweren Teeröle

1. als Lösungsmittel in großen Betrieben. Solche Betriebe sind hier schon erwähnt worden bei Gewinnung des Benzols aus den Koksgasen, wo ein Waschöl in großer Menge zu benutzen war.

Ebenso sind die schweren Teeröle Lösungsmittel für Harze, bei Herstellung von Firnissen usw.

2. Ferner haben diese Öle die Eigenschaft, Kohlenstoff in sehr feiner Form abzusondern, wenn sie zum Brennen gebracht werden. Sie »rußen« so stark, daß man davon Gebrauch macht. Alle aromatischen

Kohlenwasserstoffe tun dies. Schon das Benzol brennt mit rußender Flamme und ist deshalb als Leuchtöl nicht zu gebrauchen, Naphthalin rußt stark, die höher siedenden Öle geben Mengen von Ruß, die man sammeln kann; dieser Ruß ist ein viel benutzter Stoff — schwarze Farbe, wie man sie insbesondere als Druckerschwärze in großem Umfange gebraucht, nachdem sie mit Öl angerieben ist. Der Ruß wird in besonders hergerichteten Kammern aufgefangen, wie Figur 188 erkennen läßt. Er dient auch zur Herstellung von Elektroden in Verbindung mit Teer.

3. Größere Mengen der schweren Öle werden gebraucht zum Imprägnieren von Holz, damit dieses den Einflüssen der Atmosphärilien

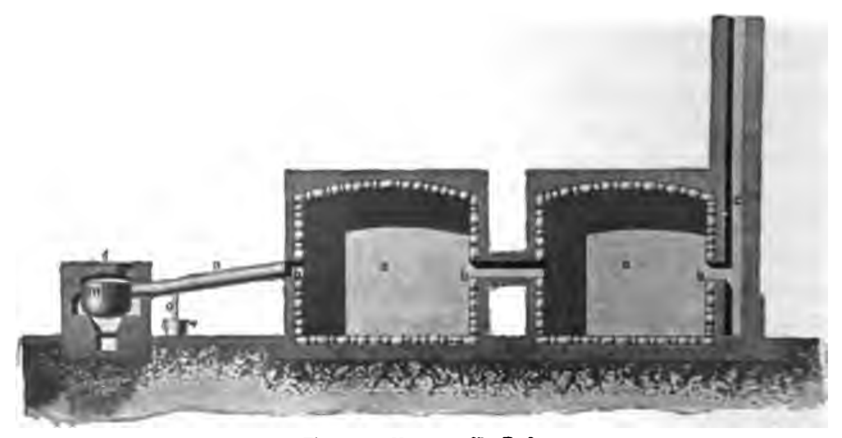


Fig. 188. Kammer für Ruß.

d = Herd mit der gußeisernen Schale *m*; *n* Blechrohr zum Kondensieren der flüssigen Produkte, die durch *o* nach der Vorlage *v* abfließen, *a a* Rußkammer durch Öffnungen *b b* verbunden, *c* Kamin.

länger wiedersteht, als sonst der Fall sein würde. Besonders handelt es sich dabei um Eisenbahnschwellen, aber auch um anderes Holz, das in Berührung mit dem feuchten Boden bleibt.

Die Wirkung der Öle beruht in erster Linie auf einem gewissen Gehalt an Phenolen; dieser soll etwa 10 % ausmachen. Außerdem verstopft aber auch das mit den Ölen eingeführte Naphthalin usw. die Poren und verhindert dadurch die Fäulnis für längere Zeit.

Es ist demnach gerade ein unreines Rohprodukt der ersten Teerdestillation, welches in großen Mengen als solches zur Verwendung kommt: schwere Öle, die noch Phenol und Naphthalin enthalten, also Stoffe, die man auch in der angegebenen Weise daraus entfernen kann.

Man darf aber nicht meinen, daß auch Phenol und Naphthalin als solche zu benutzen wären. Sie müssen in flüssigen Ölen gelöst

sein und in Lösung mindestens 1 Zentimeter tief in das Holz getrieben werden. Dazu verhilft Druck und luftverdünnter Raum in starken, widerstandsfähigen Kesseln von Zylinderform. Die Zylinder sind etwa 20 Meter lang und haben 2 Meter Durchmesser. Die Blechstärke ist so gewählt, daß sie einen Druck von 13—16 Kilogramm auf den Quadratzentimeter gut aushalten.

Die Hölzer werden, nachdem sie dem Zweck entsprechend zugeschnitten sind, durch längeres Lagern und leichtes Erwärmen ganz trocken gemacht. Dann führt man sie auf Schienenwagen in die Zylinder ein, schließt diese vollkommen durch Deckel und pumpt sie



Fig. 189. Holzimprägnierung.

mittels starker Luftpumpen aus, um die Poren des Holzes zu öffnen (vgl. Figur 189).

Das Teeröl wird zunächst auf 30—40° erwärmt, damit es genügend dünnflüssig ist, und dann eingelassen, so daß der Zylinder angefüllt wird. Wenn dies geschehen, gibt man durch Zupumpen von Luft einen Druck von 10—13 Atmosphären.

Hierdurch wird das Öl etwa 1,25 Zentimeter tief in das Holz getrieben, was für die meisten Zwecke genügt. Man kommt leicht so weit, daß

1 Kubikmeter Eichenholz 90 Kilogramm Öl,
1 » Kiefernholz 180 » »

aufnimmt und nachher festhält.

Nur in einzelnen Fällen ist eine Imprägnierung bis auf 2,5 Zentimeter erforderlich, was dann durch entsprechend stärkeren Druck oder besser durch Nachbehandlung der getränkten Hölzer mit Wasserdampf erreicht wird.

Nachdem der Druck einige Zeit bestanden hat, wird das Rohr geöffnet, welches das Öl führt, so daß der Überschuß des letzteren in den Behälter zurücktritt. Dann wird der Druck abgelassen und das Holz entnommen.

4. Dazu kommt die Benutzung der schweren Teeröle für Heizung von Kesseln usw.

Wie die gasförmigen, so gewinnen die flüssigen Heizstoffe gegenüber den festen allmählich an Bedeutung. Sie haben bei richtiger Anwendung die gleichen Vorzüge, nämlich daß sie mit weniger Luftüberschuß zu verbrennen sind, und daß sie weder Asche noch Rauch geben. Dies ist mit Rücksicht auf die Erdöle schon hervorgehoben und gilt ebenso für die schweren Teeröle. So gibt es schon sehr gut wirkende Heizungen, die auf Zuführung der Teeröle mit Düsen, die nach Art der Injektoren Luft in passender Menge mit zuführen, beruhen.

Im allgemeinen ergibt sich also, daß die Benutzung dieser Öle schon eine vielseitige und der weiteren Ausdehnung fähige ist.

Das letzte der sechs großen Produkte aus Steinkohlenteer ist das aus den Retorten abgelassene »Pech«, auch »Asphalt« genannt. Es dient zur Herstellung von Trottoirs, Straßenpflaster, Dachpappe, sowie in manchen Gewerben, hauptsächlich aber in der Brikettfabrikation.

Große Mengen von Kohlenklein, d. h. von Bruch und Abfall der Steinkohle, die bei der Förderung und Versendung entstehen, werden zu brauchbaren Formstücken, sogenannten Briketts verarbeitet, indem man sie durch Pressen mit Steinkohlenteerpech verbindet. Deshalb ist auch die Beschaffenheit dieses letzten Produktes nicht gleichgültig. Es muß beim Erwärmen weich werden und als Bindemittel für Kohle brauchbar sein.

Mit Rücksicht darauf wurde schon früher erläutert, daß dieses Pech teils aus Asphalt, d. h. einer löslichen und erweichenden Masse besteht, teils aus fein verteilter, in der Masse suspendierter Kohle. Die Menge der letzteren darf nicht zu groß sein.

Der hierdurch klargestellte, im ganzen große Zusammenhang mit anderen Betrieben gibt dem Teer seine Bedeutung. Weil der Teer

1. als Nebenprodukt immer entsteht, sowie
2. auf schwere Öle und Pech zu verarbeiten ist, kann man
3. jede Substanz, die nur wenige Prozente darin ausmacht, nebenbei gewinnen.

Danach können wir die organischen Farbstoffe, die wir als leitenden Gesichtspunkt wählten, von neuem ins Auge fassen; sie können hier nicht so eingehend beschrieben werden, wie es an sich bei der Bedeutung dieses Industriegebiets erforderlich wäre. Es sei deshalb auf die Sonderschrift des Verfassers »Organische Farbstoffe«, herausgegeben von Theodor Steinkopff (Dresden 1909), verwiesen.

Fabrikation organischer Farbstoffe.

Die für die Farbstoffabrikation zu benutzenden Produkte gehen nicht unmittelbar durch einfache Operationen in Farbstoffe über.

Die folgende, von einem meiner Schüler, Herrn Dr. G. Zierold, im Jahre 1900 entworfene Übersicht (Fig. 190) läßt erkennen, daß der Weg, der von der Steinkohle aus zu Benzol, Toluol, Naphthalin usw. führt, noch verhältnismäßig kurz ist, wenn man ihn vergleicht mit der Reihenfolge von Prozessen, welche von diesen Kohlenwasserstoffen zu irgend einem der bekannten Farbstoffe führen.

Gewisse Abschnitte treten dabei deutlich hervor; man kann bei Zwischenprodukten Halt machen und von diesen zu den Farbstoffen selbst weitergehen. So ist es im Fabrikbetriebe üblich.

Die ersten Abschnitte bezeichnet W. Vieweg in seinem Bericht über die Weltausstellung zu St. Louis 1904 [1]) kurz und treffend wie folgt.

»Nachdem mit der Entwicklung der Eisenindustrie in Deutschland die Koksdarstellung bedeutend zugenommen hat, sind die aus den Koksgasen verdichteten Mengen von Teer, namentlich von Benzol und Toluol, dem früher größtenteils von England aus befriedigten Bedürfnis zu Hilfe gekommen. Etwa 3000 neue, mit Teergewinnung arbeitende Koksöfen liefern so viel Benzol, daß die deutsche Farbstoffabrikation bezüglich der Rohstoffe unabhängig geworden ist. Die aus dem Teer gewonnenen Produkte werden zunächst durch verhältnismäßig wenige, im größten Maßstab betriebene Prozesse in Zwischenprodukte, welche für Farbstoffe zu verwerten sind, übergeführt.

Nitrierung ist der erste große Prozeß, der in sehr vielen Einzelfällen mit dem Erfolge der Bildung von Mono-, Di- usw. Nitroderivaten ausgeführt wird. Das zuerst von Mitscherlich dargestellte Nitrobenzol, das auch in der Parfümerie dient, ist der Typus dieser Verbindungen; alle bedingen starken Verbrauch von Salpeter- und Schwefelsäure.

Amidierung ist der zweite Prozeß. Er erfolgt durch Reduktion

[1]) Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens, Bd. X, Heft 5 und 6.



von Nitrobenzol usw., also unter Benutzung von Nitroverbindungen, und führt zu dem von Unverdorben entdeckten Anilin, sowie zu

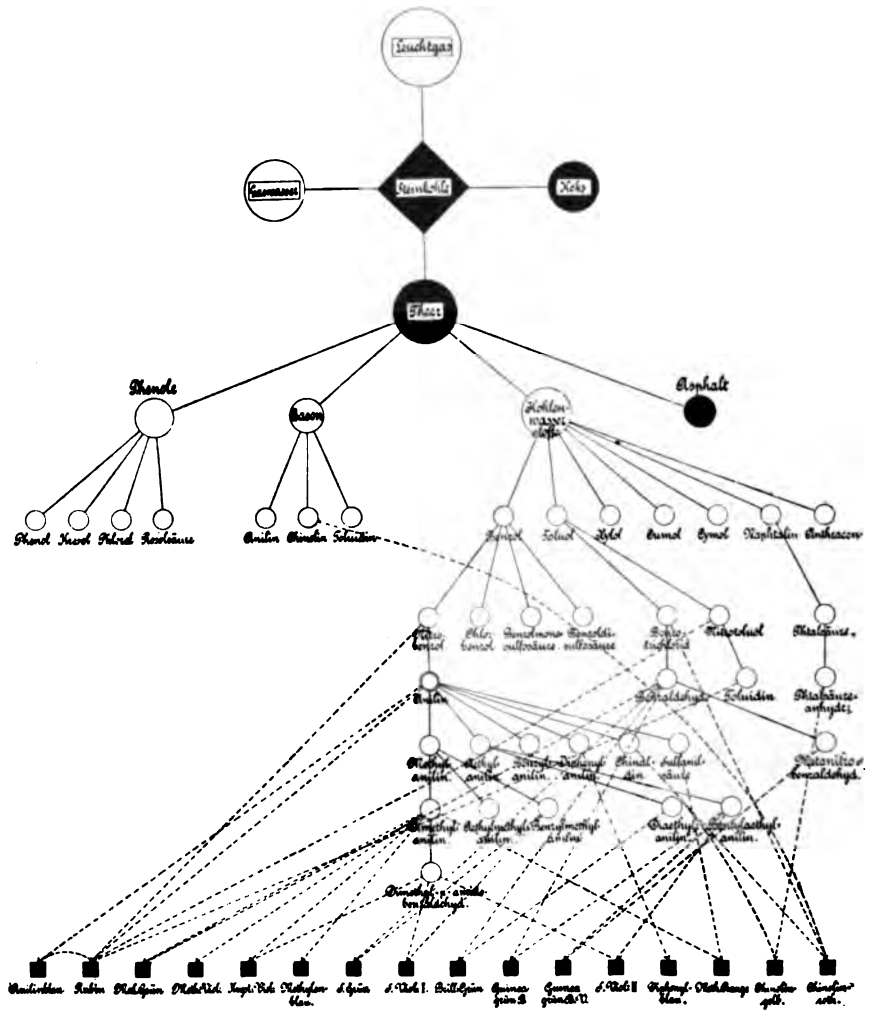


Fig. 190. Zusammenhang der Farbstoffe mit den Produkten aus Steinkohle.

unzähligen, in den Farbenfabriken gebrauchten Basen der aromatischen Reihe.

Peter Grieß hat den dritten, nicht minder wichtigen Vorgang entdeckt; denjenigen der Diazotierung, welcher an die Amidoverbindungen anknüpft.

An vierter Stelle ist die Alkalischmelze von Sulfosäuren zu nennen. Sie wurde durch die von H. Wichelhaus und seinen Schülern im Jahre 1869 begründete Naphtholfabrikation in die Technik eingeführt.

Nimmt man dazu die Alkylierung, die Chlorierung und die verschiedenen Oxydationsprozesse, welche zu Formaldehyd, Phthalsäure usw. führen, so sind diejenigen Reaktionen bezeichnet, deren man zur Herstellung aller der in St. Louis von deutschen Gelehrten mit bereitwilliger Unterstützung der Farbenfabriken ausgestellten Vorprodukte für künstliche Farbstoffe bedarf.«

Die Farbstoffe selbst sind nicht so kurz zusammenzufassen. Sie sind aber für den Zweck der Weltausstellung in Paris 1900 in ein System gebracht worden [1]), welches mehrfach angenommen wurde und folgende Gruppen erkennen läßt: Nitrofarbstoffe, Azoxyfarbstoffe, Azofarbstoffe, Auraminfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Pyroninfarbstoffe, Akridinfarbstoffe, Nitrosofarbstoffe, Oxyketon- und verwandte Farbstoffe, Indophenolfarbstoffe, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, Thiobenzenylfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Anilinschwarz, Indigo.

Eine der wichtigsten Gruppen ist derjenige der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Darstellung des dazugehörigen Fuchsins — welches auch Anilinrot oder Rubin heißt — läßt die oben erwähnten Abschnitte erkennen. Man kommt von einem Teerkohlenwasserstoff zu Zwischenprodukten und dann zu dem Farbstoff in folgender Weise.

1. Benzol wird durch Behandlung mit einem aus Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Nitriergemisch in Nitrobenzol übergeführt, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Das Nitrobenzol ist eine ölige Flüssigkeit, welche eine wertvolle Eigenschaft mit dem Bittermandelöl teilt. Sie wird in der Parfümerie und der Seifenfabrikation viel verwendet, weil sie ähnlich riecht wie natürliches Bittermandelöl.

Man sieht erstens, daß aus Benzol leicht aromatische Verbindungen entstehen, und daß sich der Name für die ganze Gruppe erklärt; zweitens ergibt sich daraus, was ein Surrogat ist.

Nitrobenzol ist seiner ganzen Natur nach etwas anderes als Bittermandelöl. Es teilt mit demselben nur die eine Eigenschaft, den Geruch, und diese noch nicht einmal vollständig. Dies ist zu betonen, weil sich die Bezeichnung »Surrogat« auf Fälle übertragen hat, auf

[1]) H. Wichelhaus, historische Ausstellung in Paris 1900.

die sie nicht paßt. Wenn durch Synthese die Substanz selbst hergestellt ist, wie in späteren Fällen zu zeigen ist, liegt die Sache anders.

Für die Farbstoffabrikation ist wesentlich, daß ähnliche Nitroverbindungen auch aus den anderen »aromatischen« Kohlenwasserstoffen entstehen. Dem Nitrobenzol entspricht Nitrotoluol, und zwar in drei isomeren Formen, außerdem Nitroxylol, Nitronaphthalin usw.

2. Aus dem Nitrobenzol erhält man Anilin;

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3\,H_2} = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Das Anilin ist eine farblose, ölige, im Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche, ähnlich wie Ammoniak, mit den Säuren weiße, gut kristallisierende Salze bildet.

Man stellt Anilin in großem Maßstabe dar, indem man Nitrobenzol mit Eisenspänen und Salzsäure reduziert. Nachher wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überdestilliert. Trocken destilliert das Anilin bei 182°.

Ähnlich verhalten sich die homologen Basen, die Toluidine, Xylidine, Naphthylamine usw.

Alle eignen sich zur Herstellung von Farbstoffen. Bei Einwirkung der bekannten Oxydationsmittel zeigt Anilin Färbungen, wie der Entdecker des »Anilinschwarz«, F. Runge, schon im Jahre 1834 feststellte; z. B. gibt Chlorkalk gleich eine deutliche Färbung.

3. Die Methoden zur Herstellung brauchbarer Farbstoffe sind aber nicht einfach; z. B. erfolgt die Herstellung des Fuchsins durch Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin und Toluidin, so daß der Sauerstoff des ersteren oxydierend wirkt.

Das passend hergestellte Gemenge der drei öligen Flüssigkeiten wird in großen eisernen Schmelzkesseln, die etwa 250 kg fassen, längere Zeit erhitzt. Dann bildet sich im einfachsten Falle nach der folgenden Gleichung p-Rosanilin:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO_2} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Toluidin}}{C_7H_7 \cdot NH_2} = \underset{\text{p-Rosanilin}}{C_{19}H_{17}N_3} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Pararosanilin und das homologe Rosanilin sind weiße, kristallinische Basen, welche mit Säuren intensiv rot gefärbte Lösungen und grün kristallisierende Salze bilden.

Die Eigentümlichkeit, daß die feste Substanz, welche das Licht reflektiert, die Komplementärfarbe zeigt von derjenigen, welche die durchsichtige Lösung hat, kommt bei Farbstoffen häufig vor. Sie ist ein Kennzeichen für den Abschluß des Darstellungsprozesses; die in den Schmelzkesseln gebildete, beim Erkalten fest werdende Masse ist glänzend grün wie die Flügeldecken gewisser Käfer.

4. Diese Masse ist eine Rohschmelze, welche erst durch eingehende Reinigung auf kristallisiertes, zum Färben geeignetes Produkt verarbeitet wird.

Dadurch ist der Weg erklärt, der, in dem Zieroldschen Schema durch einige punktierte Linien angedeutet, vom Benzol zu dem Farbstoff Rubin führt.

Nicht so schematisch lassen sich die dazu erforderlichen Apparate andeuten. Die Farbstoffindustrie in ihrer weiteren Entwicklung hat sogar ganz neue Apparate, die eine besondere Berücksichtigung verdienen, eingeführt. Dafür mögen die zunächst zur Darstellung des in dem Schema genannten Dimethylanilins benutzten Autoklaven oder Druckkessel ein Beispiel geben.

Wenn man unter Mithilfe von Schwefelsäure oder Salzsäure Anilin und Methylalkohol erhitzt, so findet im wesentlichen folgender Vorgang statt:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Methylalkohol}}{2\,CH_4O} = \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Genügender Erfolg tritt aber nur bei Anwendung starken Druckes ein. Man erhitzt 8—10 Stunden auf 180—200°, d. h. weit über den Siedepunkt des Methylalkohols (66°) und hat mit einem Druck von etwa 30 Atmosphären zu rechnen.

In diesem Falle kann man mit geringerem Druck auskommen, wenn Chlormethyl auf Anilin zur Einwirkung gebracht wird. Im ganzen aber bleibt es unerläßlich, Vorgänge dieser Art durch starken Druck zu bewirken.

Unter den genannten Apparaten sind also immer solche zu verstehen, die genügend stark in Metall gearbeitet sind. Die erste Bezeichnung paßt für eine Art der im ganzen ziemlich verschieden hergerichteten und besonders kontrollierten Apparate.

Autoklaven, d. h. Selbstschließer, sind aus Gußstahl hergestellte Kessel, welche oben eine ovale Öffnung haben. Zu dieser paßt ein ebenfalls ovaler Deckel so, daß man ihn einschieben und im Innern drehen kann; der Deckel ist mit einem Bleiring versehen, welcher die Dichtung ausmacht. Er wird im Innern so gedreht, daß er die Öffnung verdeckt, und durch einen Bügel gehalten. Wenn dann Druck im Apparat entsteht, wird der Deckel angepreßt; es kommt Selbstschließung zustande (vgl. Figur 191).

Im übrigen gibt es verschieden hergerichtete »Druckkessel«. Bei den meisten ist der Deckel durch Schrauben gehalten, und diese

müssen beim Steigen der Temperatur etwas angezogen werden. Nur kleine Apparate sind von Kupfer, die meisten von Eisen; in vielen Fällen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Eisen durch die Reagenzien, z. B. durch Salzsäure, angegriffen wird. Dann haben die Druckkessel Einsätze, die man nach jedesmaligem Gebrauche herausnehmen kann, und die gegen den eigentlichen starken Kessel hin durch eine leicht schmelzende Legierung abgedichtet sind. Schraubenkessel sieht man auf den beiden folgenden Figuren (Figur 192 und 193), den Einsatz auf der Figur rechts.

Diese Einsätze können aus Eisen, aus Ton oder emailliertem Metall sein. Daran erkennt man entweder den Angriff und erneuert demgemäß

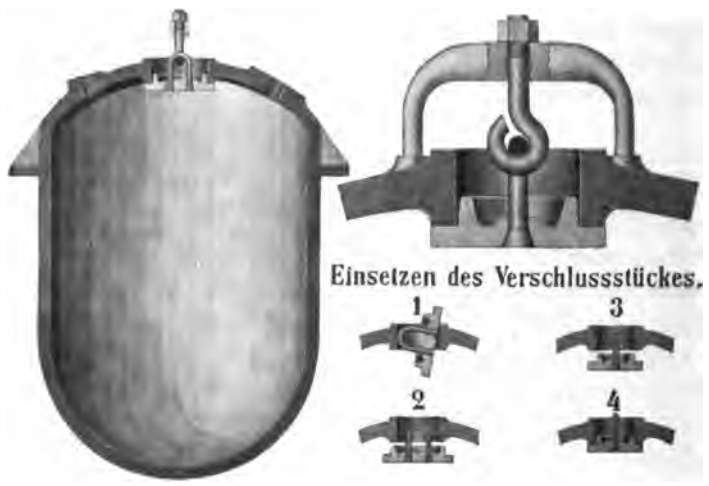


Fig. 191. Autoklav.

den Einsatz, oder es findet überhaupt kein Angriff statt. Im Betriebe verrät sich solcher Angriff, wenn er zur Entwicklung von Wasserstoff führt.

Normalerweise geht der Druck auf 20—40, in seltenen Fällen bis auf 50 Atmosphären; sobald aber Wasserstoff oder überhaupt ein permanentes Gas auftritt, kommen Unregelmäßigkeiten, und zwar gefährliche, vor. Dann kann der Kessel platzen, wie die Erfahrung bereits gelehrt hat.

Bei Schraubenkesseln gibt die Stelle nach, wo der Zusammenhang durch die Bohrungen geschwächt ist: der Deckel fliegt nach oben. Was aber bei einem »Autoklaven« eintreten wird, ist schwer zu sagen, um so weniger, als bei diesem meist keine Sicherheitsventile anzubringen sind.

Auch das Manometer wird leicht durch Sublimation aus dem Innern gestört, z. B. bei Arbeiten mit Naphthylamin. Sind zwei Manometer angebracht, so bleibt vorläufig eins im richtigen Gange.

Aus dem Ganzen geht hervor, daß man Reaktionen, bei denen permanente Gase auftreten können, besonders zu regeln hat. Im übrigen liegt die erforderliche Sicherheit darin, daß die Apparate von Zeit zu Zeit auf etwa das Doppelte des Arbeitsdruckes geprüft werden; also, wenn der Arbeitsdruck bis 50 Atmosphären gehen kann, alle 3—4 Wochen auf 100 Atmosphären. Dieser Probedruck wird durch Wasser hergestellt und bewirkt höchstens ein Zerreißen.

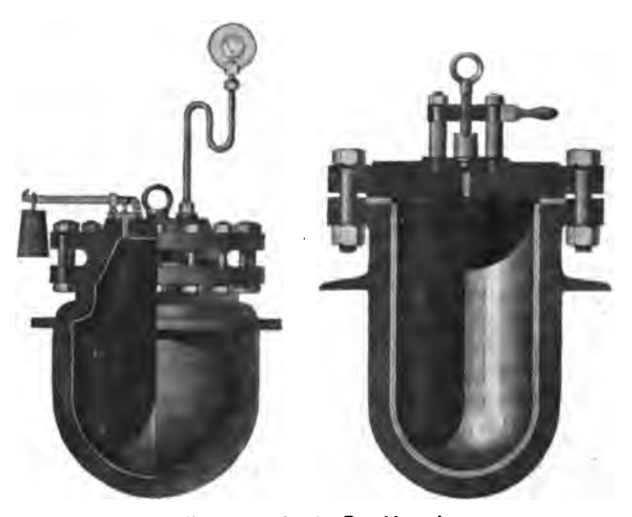


Fig. 192 und 193. Druckkessel.

Die Heizung der Autoklaven und Druckkessel ist verschieden: sie erfolgt durch Wasserbäder, durch Dampf, durch Metallbäder und noch häufiger unmittelbar.

Hauptvorgänge darin sind:

1. Methylierung und Äthylierung nicht nur von Basen, wie Anilin, sondern auch von Farbstoffen;
2. Einführung der Gruppe NH_2, z. B. Herstellung von β-Naphthylamin aus β-Naphthol;
3. Einführung der Hydroxylgruppe OH, an Stelle des Schwefelsäurerestes SO_3H.

Der Verlauf dieser Reaktionen wird durch den hergestellten Druck so begünstigt, daß Hunderte solcher Apparate im Gebrauche sind.

Über die Benutzung des Dimethylanilins für Farbstoffe ließe sich

vieles sagen; es ist für diesen Zweck sehr geeignet. Hier mögen einige kurze Angaben genügen.

1. Für die Herstellung von Violett aus der methylierten Base genügt die Behandlung mit Oxydationsmitteln. Schon in der Kälte tritt die Farbe auf, wenn man Chloranil zusetzt. Aber auch hier ist das gute Verfahren langsam entstanden. Sogenanntes »Kristallviolett« stellt man jetzt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf Dimethylanilin her. Es enthält eine vollkommen farblos in Lösung gehende Base, das Hexamethyl-p-Rosanilin, welche durch Säuren tief violett gefärbt wird, und bildet Kristalle mit Messingglanz, wodurch ein neues Beispiel für Auftreten der Komplementärfarbe gegeben ist.

2. Dimethylanilin liefert einen intensiv grünen Farbstoff, das »Malachitgrün«, bei geeigneter Behandlung mit Bittermandelöl und nachheriger Oxydation der zunächst entstehenden weißen kristallinischen Base.

Wenn man nun hinzufügt, daß in der Fuchsinschmelze auch ein brauchbarer gelber Farbstoff, das »Chrysanilin,« enthalten ist, daß aus Rosanilin durch Kochen mit Anilin ein allgemein benutztes »Anilinblau« entsteht, endlich, daß Anilin durch Oxydation in Schwarz übergeht, so ist es klar, daß sich alle Hauptfarben von Anilin ableiten lassen.

Dieser Umstand hat in der ersten Zeit der Entwicklung ganz natürlich dazu geführt, daß man alles unter der Bezeichnung »Anilinfarben« zusammenfaßte. Jetzt sagt man richtiger »Teerfarben«, weil nicht nur Benzol bzw. das davon abgeleitete Anilin benutzt wird, sondern alle genannten aus Teer hergestellten Produkte zur Anwendung kommen. Demgemäß liefert die Farbstoffindustrie nicht nur die Hauptfarben, sondern alle nur erdenklichen Schattierungen und Übergänge, aber nicht etwa durch Mischung, sondern als Erzeugnisse von lauter einzelnen, fein ausgearbeiteten Prozessen.

Solche, anfangs nicht geahnte Entwicklung der Sache ist der großen Zahl der »Azofarbstoffe« zuzuschreiben; deren Herstellung hängt wiederum mit einem bemerkenswerten Umstande zusammen. Man hat gefunden, daß die Atome des Stickstoffs sich untereinander zu Gruppen vereinigen, ähnlich denjenigen des Kohlenstoffs. Allerdings gibt es bei weitem nicht so viele Stickstoffgruppen wie Kohlenstoffketten, -ringe usw. Aber die Gruppe — N_2 —, welche nach beiden Seiten hin verbindungsfähig ist, führt mit Leichtigkeit zur Verbindung zahlloser anderer Gruppen und Atome, wobei sehr häufig Farbenbildung eintritt. Sie ist es also, welche das Wesentliche der Azofarbstoffe [1]) ausmacht, indem sie einmal oder mehrmals darin vorkommt.

---

[1]) Von dem französischen Worte »Azote«, d. i. »Stickstoff« abgeleitet.



Azobenzol macht man aus Nitrobenzol, Diazobenzolchlorid aus Anilin; es sind die Verbindungen $C_6H_5 - N_2 - C_6H_5$ und $C_6H_5 - N_2 - Cl$.

Beide sind für Farbstoffe zu gebrauchen, und da beide nicht allein dastehen, sondern viele ähnliche und homologe Azoverbindungen herzustellen sind, entspringt schon daraus eine große Zahl von Variationen der weiteren Prozesse. Dazu kommt, daß alle diese Prozesse bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Anwendung besonderer Apparate, zu vollziehen sind. Diazobenzolchlorid wirkt sofort auf ein zweites Molekül des Anilins, aus dem es entstand, und bildet so einen gelben Farbstoff: $C_6H_5 - N_2 - C_6H_4 \cdot NH_2$, Amidoazobenzol. Statt des Anilins kann auch in diesem Abschnitt eine große Zahl anderer Verbindungen genommen werden; nicht nur die dem Anilin ähnlichen Basen, sondern auch Phenole, Sulfosäuren usw. Außerdem kann man zweimal und dreimal diazotieren, d. h. die Gruppe N_2 entstehen lassen. Jedesmal ist das Ergebnis ein anderes, so daß Hunderte von Farbstoffen nach diesem Muster entstehen.

In Anbetracht der großen Zahl von Farbstoffen, welche in dieser Weise, auch von Unerfahrenen, hergestellt wurden, ist es nicht wunderbar, daß manche nicht besonders gut sind. Es gibt künstliche Farbstoffe, die am Lichte bleichen oder sich verändern, die auch gegen andere Einflüsse nicht genügend unempfindlich sind, so daß man sie als »unecht« bezeichnen muß.

Wenn aber daraus abgeleitet wird, daß alle künstlichen Farbstoffe unecht und alle natürlichen echt seien, so ist das ein Trugschluß. In der Tat gibt es auch natürliche, d. h. von Pflanzen und Tieren abstammenden Farbstoffe, z. B. violette, die unecht sind.

Es ist also richtig, überhaupt vor dem Gebrauch auf Lichtempfindlichkeit und Beständigkeit zu prüfen; dabei stellt sich heraus, daß viele der künstlichen Farbstoffe allen Anforderungen genügen.

Immerhin finden sich die Vorbilder für sogenannte Echtheit in der Gruppe der natürlichen Farbstoffe; es ist daher der Weg betreten worden, diese nicht durch minderwertige Surrogate zu ersetzen, sondern als solche durch Synthese darzustellen. Insbesondere handelt es sich um Alizarin, Indigo und Hämatoxylin.

Von diesen sind die beiden ersten durch Synthese dargestellt, und zwar so, daß sich große Betriebe darauf begründet haben. Es läßt sich also an diesen Beispielen das Wesen der Sache erklären.

Alizarin, ein roter Farbstoff, kommt in der Krappwurzel vor. Die Wurzeln enthalten außerdem noch ähnliche Farbstoffe, sogenannte Purpurine. Alle diese werden noch heute im Orient in geringem Umfange daraus bereitet.

Mit der Art des Vorkommens der natürlichen Farbstoffe hängt ihre verhältnismäßig große Unreinheit zusammen, wie sich aus Folgendem ergibt.

Der Krapp ist im Orient nicht nur als solcher, sondern als Färbemittel seit früher Zeit bekannt. Schon die Griechen nannten ihn ἐρυϑρόδανον, rotmachendes Ding, die Römer Rubia, woher die botanische Bezeichnung kommt: Rubia peregrina, Rubia tinctorium usw.

Die Krapppflanze ist ein perennierender Strauch mit vierkantigem Stengel, kleinen Blüten und starken, reichlichen Wurzeln (vgl. die Figur 194).



Fig. 194. Krapppflanze.

Diese Wurzeln enthalten die Farbstoffe; sie müssen eine gewisse Stärke erhalten, damit man eine lohnende Ernte machen kann, und zwar bedeutet diese »Ernte« ein Ausraufen der ganzen Pflanze. Man läßt die Pflanzen einige Jahre, mindestens drei Jahre, aber auch bis sechs Jahre, stehen und rauft sie dann aus, um wieder neu zu pflanzen.

Die Wurzeln enthalten, nachdem man sie von Erde usw. befreit hat, etwa 3 % Farbstoffe, kaukasische und indische ausnahmsweise bis zu 6 %.

Dabei ist noch zu erwähnen, daß Krappbau an sehr verschiedenen Orten zu betreiben ist. In der Tat war derselbe bis 1870 nicht nur in Griechenland und Syrien, auf Cypern und in Afrika sowie im südlichen Rußland (Krim) bedeutend, sondern auch bei uns in Schlesien und im Elsaß heimisch, besonders aber in Frankreich (bei Avignon) so stark, daß ein Jahreswert von 34 Millionen Mark daraus erwuchs.

Andererseits sieht man, daß die Ernten dem Gewichte nach sehr wenig Farbstoff liefern, da das Ergebnis von 3 % nur alle drei Jahre zu gewinnen ist, also 1 % im Jahre ausmacht. Deshalb hat die künstliche Darstellung der Farbstoffe von vornherein große Aussicht gehabt, den Krappbau zu verdrängen und es sind im Hinblick auf dieses

Ziel alle Schwierigkeiten überwunden worden. Allerdings waren dazu einige Jahre erforderlich; denn die Benutzung des Krapps war eine sehr verbreitete.

Was die Herrichtung der Wurzeln für Färbereizwecke betrifft, so kommt in Betracht, daß die Farbstoffe außerordentlich beständig sind und man dieselben durch kräftige Mittel von den Nebenstoffen befreien kann.

Auch gibt es Lösungsmittel, die zu guten »Extrakten« führen; aus diesen konnte man schon lange Alizarin und Purpurin in kleinem Maßstabe als rote, sublimierbare, kristallisierbare Stoffe gewinnen, obwohl die große Menge des Produkts ziemlich unrein in den Verkehr kam.

Man gewinnt aus gemahlenem Krapp verschiedene Präparate, für deren Bezeichnung meist das französische Wort »garance« gebraucht wird, und zwar sind dies:

1. Präparate, die durch Zerstörung von Nebenbestandteilen gewonnen werden, nämlich:

a) fleurs de garance, »Krappblumen«. Die Wurzeln enthalten Glykoside und zuckerartige Stoffe, welche in Gärung übergehen, wenn man das feingemahlene Pulver, mit Wasser angerührt, bei etwa 20 % ruhig stehen läßt.

Durch die alkoholische Gärung tritt eine wesentliche Aussonderung ein, so daß ein benutzbares Farbmittel entsteht;

b) garancine, hergestellt durch Behandlung von gemahlenem Krapp mit mäßig starker Schwefelsäure.

Wenn man mit Schwefelsäure, die vorher mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt wurde, kocht, so werden die holzigen Bestandteile der Wurzeln zum großen Teil zerstört, während die Farbstoffe nicht leiden.

Dabei ist natürlich stark zu rühren, die Erhitzung allmählich herbeizuführen und bei starkem Aufschäumen der Masse wieder zu kühlen. Man leitet also Dampf ein und bringt langsam zum Kochen. Dies wird dann 3—6 Stunden unterhalten. Nachher wird sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Man behält die Farbstoffe des Krapps, gemengt mit wenig kohligen Stoffen.

2. Extrakte aus gemahlenem Krapp werden insbesondere mit Hilfe von schwefliger Säure hergestellt. Man benutzt eine wässerige Lösung dieser Säure und setzt ihr 0,0005—0,001 % Salzsäure zu, um den Kalk der Wurzeln zu binden. Die Farbstoffe gehen mit schwefliger Säure lösliche Verbindungen ein, wenn man 12—24 Stunden stehen läßt.

Die erhaltenen, gelb gefärbten Lösungen werden mit Salzsäure versetzt, wodurch die Verbindungen zerlegt und die Farbstoffe ab-

geschieden werden. Letzteres kann schrittweise geschehen, auch durch allmähliches Erwärmen, und zwar fällt zuerst Purpurin, dann Alizarin aus. Die Filtrate werden gesammelt und lassen sich für eine zweite Fällung verwenden; beim Aufkochen fällt ein unreines Produkt aus welches durch Lösen usw. zu reinigen ist.

Die Trennung der beiden hauptsächlichen Farbstoffe aus dem Krapp kann auch durch Petroleumäther bewirkt werden. Im reinen Zustande sind es die gleich näher zu beschreibenden.

Dieses Beispiel der Zubereitung natürlicher Farbstoffe zeigt, daß die Arbeit umständlich und die Beschaffenheit der Präparate meistens eine unbestimmte ist. Insbesondere liefern die Krappwurzeln bei dieser Verarbeitung eine sehr geringe Ausbeute. Darin liegen die Gründe, weshalb sich die Sache gegenüber der, wenn auch zu Anfang recht schwierigen und mangelhaften Fabrikation, in Europa nur einige Jahre halten konnte, so daß jetzt bei uns nur synthetisch gearbeitet wird.

Solche Umwälzung kommt durch eine bemerkenswerte Reihenfolge verschiedenartiger Arbeiten zustande, wie aus Folgendem hervorgeht,

Das unter Benutzung der angegebenen Methoden aus Krapp hergestellte reine Alizarin wurde analysiert. Man fand als den einfachsten Ausdruck seiner Zusammensetzung die Formel $C_7H_4O_2$.

Dadurch ist noch nicht viel gesagt. Das allgemeine Verhalten zeigte wohl, daß man es mit einer aromatischen Verbindung zu tun hatte. Aber, ob diese vom Benzol, Toluol, oder einem anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe abzuleiten sei, war eine offene Frage.

Man entzog also dem Alizarin den Sauerstoff und stellte den zugehörigen Kohlenwasserstoff dar. Diese, von Gräbe und Liebermann ausgeführte Arbeit lieferte das wichtigste Ergebnis, nämlich, daß Anthracen, $C_{14}H_{10}$, zugrunde lag. Infolgedessen war die Formel zu verdoppeln, und es fragte sich nun, wie in dem durch die Formel $C_{14}H_8O_4$ bezeichneten Molekül die einzelnen Atome und Gruppen verteilt sind. Auch dies wurde festgestellt, und danach konnten die genannten Chemiker die Synthese des Alizarins aus Anthracen unternehmen.

Der Erfolg trat ein unter Benutzung des aus Steinkohlenteer erhaltenen Kohlenwasserstoffes. Dieser lieferte durch Oxydation Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, welches dann in Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, übergeführt werden konnte.

Dadurch ist nun kein Surrogat geschaffen. Das früher erwähnte Nitrobenzol war als ein Surrogat für Bittermandelöl zu bezeichnen, weil beide nur eine Eigenschaft gemeinsam besitzen. Synthetisches Alizarin ist aber mit allen Eigenschaften des natürlichen ausgestattet. Beide Stoffe sind vollkommen gleich.

Das Alizarin ist ein bestimmtes Derivat des Anthracens:

HO
CO
α
β
—OH
CO

d. h. $\alpha\beta$-Dioxyanthrachinon.

Die in dem Purpurin noch vorhandene dritte Hydroxylgruppe findet sich sowohl in demjenigen Kern, der die beiden Hydroxylgruppen bei α und β enthält, als auch in dem anderen.

Es gibt also mehrere isomere Purpurine, die natürlich etwas verschiedene Farbentöne zeigen. Alle sind kristallinisch und sublimierbar. Die sublimierten Kristalle sind rot, in Wasser kaum löslich und als solche überhaupt nicht verwendbar.

Löslich sind die Alkaliverbindungen, und dabei treten schon mehr Unterschiede hervor; Alizarinnatron ist bläulichrot, Purpurinnatron gelblichrot. Ferner setzen sich Alkaliverbindungen mit den Salzen schwerer Metalle zu deren Salzen um, welche sehr schwer löslich sind und daher als »Lacke« ausgefällt werden oder auf den Faserstoffen entstehen, wenn diese in passender Weise mit Metallsalzen (Beizen) präpariert sind. Die Aluminiumverbindungen sind rot, diejenigen des Eisens violett, die des Chroms bräunlichviolett, wobei wieder Nuancierungen durch Vorwiegen von Alizarin oder Purpurin zustande kommen.

Zur dauernden Fixierung der außerordentlich luft- und lichtbeständigen Farbstoffe dienen außerdem Fettsäuren, neuerdings besonders Rizinusöl-Sulfosäure.

Alizarin und Purpurin sind sehr beständig, sie vertragen Kochen mit Schwefelsäure, während z. B. gewisse Azofarbstoffe dadurch schon in der Kälte zersetzt werden.

Bei der Alizarinfabrikation kommt zunächst in Betracht, daß nicht ein reines Anthracen zur Verarbeitung dient, sondern höchstens 95 prozentiges Material.

Es handelt sich also um eine Wertbestimmung des Ausgangsmaterials; dies wird durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs bewirkt, weil sich bei diesem Prozesse Anthracen anders verhält, wie die übrigen Bestandteile des käuflichen Produkts. Anthracen wird nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + O_3 = C_{14}H_8O_2 + H_2O$$

in Eisessiglösung durch Chromsäure in Anthrachinon, eine neutrale Verbindung, übergeführt, während die anderen Kohlenwasserstoffe in Säuren oder wenigstens in alkalilösliche Verbindungen übergehen.

Nach vollendeter Oxydation wäscht man mit Kalilauge, trocknet und wägt.

Die Arbeit im großen verläuft natürlich viel langsamer, weil man nicht Eisessig verwenden kann. Das Anthracen wird durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf in ein zartes Pulver verwandelt und so mit Kaliumbichromat und Wasser versetzt. Dann erhitzt man zum Sieden und läßt die berechnete Menge Schwefelsäure ganz langsam einfließen, so daß die Flüssigkeit im Sieden bleibt. Das von der Chromlauge getrennte Produkt ist ein Rohchinon, welches von Phenanthrenchinon und Kohlenwasserstoffen zu befreien ist. Das gereinigte Chinon wird mit Hilfe von Filterpressen von der Flüssigkeit befreit, mit Wasser unter Zusatz von Soda gewaschen, getrocknet und sublimiert.

Natürlich fällt das Resultat immer noch etwas verschieden aus und behält jedes Anthrachinon geringe Beimengungen.

Es wird dann in Sulfosäuren verwandelt, und zwar in verschiedene, je nachdem man Alizarin oder Purpurine darstellen will. Dazu dient rauchende Schwefelsäure bzw. Anhydrid in großem Umfange und in besonderen Apparaten.

Dann werden diese Sulfosäuren mit kaustischem Natron stark erhitzt, so daß der Schwefelsäurerest durch den Wasserrest, OH, ersetzt wird und gleichzeitig Oxydation eintritt. Beim Arbeiten in Druckkesseln wird ein Oxydationsmittel, wie chlorsaures Kali, zugesetzt.

I. Monosulfosäure liefert Alizarin:

$$\underset{\text{Anthrachinonsulfosaures Natrium}}{C_{14}H_7O_2\cdot SO_3Na} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} =$$

$$\underset{\text{Alizarinnatrium}}{C_{14}H_6O_2\cdot(ONa)_2} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

II. Disulfosäure liefert Purpurin:

$$\underset{\text{Anthrachinondisulfosaures Natrium}}{C_{14}H_6O_2\cdot(SO_3Na)_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{5\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} =$$

$$\underset{\text{Purpurinnatrium}}{C_{14}H_5O_2\cdot(ONa)_3} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{2\,Na_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Diese sogenannten Schmelzen brauchen lange Zeit, sogar Tage, um fertig zu werden. Dabei darf nicht alles Wasser entweichen, obwohl 200—280° angewandt werden. Trocken wird die Masse zu unbeweglich und die Oxydation ungleich.

Die Arbeit wird in Apparaten von druckkesselartiger Konstruktion vorgenommen; es sind rotierende Trommeln (vgl. Figur 195), welche den durch Entwicklung der Wasserdämpfe im Innern entstehenden Druck auszuhalten stark genug sind (5—6 Atmosphären bis zu 72 Stunden).

Nachher wird die Schmelze gelöst und mittels Säure Alizarin oder Purpurin als gelbe, amorphe Masse ausgefällt. Die Fällungen werden in Filterpressen abgepreßt, gewaschen und vorsichtig getrocknet. Durch starkes Erwärmen verlieren die Farbstoffe an Wert infolge Veränderung der Molekularkonstitution. Man darf höchstens 55 ° anwenden und setzt beim Trocknen etwas Borsäure, Kartoffelmehl usw. zu.

Die Benutzung des Alizarins ist nicht nur eine sehr große, so daß in Deutschland jährlich für etwa 30 Millionen Mark Alizarin hergestellt wird, sondern auch eine vielseitige, worüber gleich Näheres anzugeben ist.

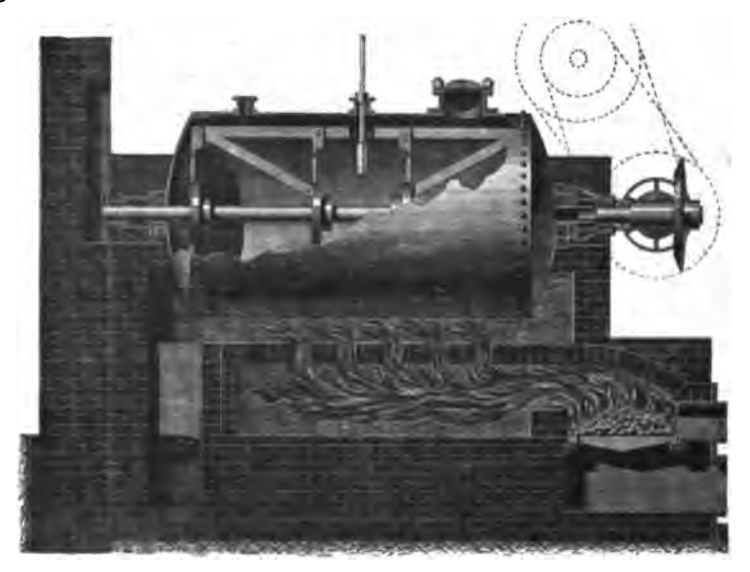


Fig. 195. Alizarinschmelze.

Die zweite derartige Aufgabe betrifft den Indigo; die Synthese dieses Farbstoffs ist schon lange im kleinen gelungen. Die Produktionsverhältnisse des natürlichen Indigos sind aber günstiger als diejenigen der Krappfarbstoffe; der Kampf ist daher schwieriger gewesen.

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, das ist

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C = C\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C_6H_4,$$

ist eine neutrale Verbindung, nicht nur in Wasser, sondern auch in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, tief blau erscheinend und sehr beständig. In Anilin, Nitrobenzol und Phenol ist sie löslich; aus diesen Lösungsmitteln kann sie kristallinisch erhalten werden.

Indigo kann sublimiert werden und bildet dabei einen Dampf, welcher tief rot gefärbt ist. Dementsprechend haben die amorphen Indigomassen, wenn sie feste Stücke bilden, Kupferglanz oder erhalten ihn beim Reiben, Durch Reduktion entsteht ein farblose, in Alkalien leicht lösliche Verbindung, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, Indigweiß genannt.

Da diese Reduktion durch Eisenoxydul leicht bewirkt wird, stellte man die alkalische Lösung, die »Indigoküpe«, zuerst durch Behandlung des Indigos mit Eisenvitriol und Kalk her. Jetzt dienen andere Reduktionsmittel.

Diese Küpe besitzt die wertvolle Eigenschaft, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft langsam wieder Indigblau entstehen zu lassen. Man kann also Faserstoffe mit der Lösung, die keine besonders kaustische ist, tränken und auf diesen den sehr beständigen blauen Farbstoff erzeugen. Darauf beruht die wesentliche Anwendung.

Außerdem läßt sich Indigo löslich machen durch Überführung in Sulfosäuren. Dabei ist die Reaktion durch rauchende Schwefelsäure einzuleiten:

$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{rauchende Schwefelsäure}}{S_2O_7H_2} = \underset{\text{Indigodisulfosäure}}{C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Nachher ensteht durch Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auch Monosulfosäure. Beide sind leicht löslich und haben tief blaue Farbe. Daraus sind Salze in fester Form zu erhalten z. B.

$$C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2.$$

So bildet sich der sogenannte »Indigkarmin«, ein löslicher, aber bei weitem nicht so wichtiger Farbstoff, wie der Küpenindigo.

Vorkommen und Gewinnung des natürlichen, Darstellung des künstlichen Indigos.

Der Indigo kommt in Verbindung mit Zucker als Glykosid vor, und zwar in

1. Indigofera-Arten. Dies sind krautartige Gewächse mit fünfpaarig gefiederten Blättern, z. B.:

a) Indigofera tinctoria, 2—3 Fuß hoch, in Ostindien und Westindien verbreitet;

b) Indigofera anil. Anil ist die Umkehrung des Wortes nila, blau, und der Ursprung des Wortes Anilin, weil die Base bei Zersetzung des Indigos in der Hitze entsteht;

c) Indigofera argentea, die in Ägypten gezogen wird.

Diese und andere in tropischen Ländern zu ziehende Indigofera-Arten enthalten die Glykoside im Stengel und in den Blättern. Man kann die im März oder April gesäten Pflanzen zuerst im Juli schneiden, dann sicher einen zweiten Schnitt, in günstigen Jahren sogar drei oder

vier machen, so daß im ganzen jährlich eine gute Ausbeute erzielt wird, viel besser als vom Krapp.

Andere, auch bei uns zu ziehende Pflanzen enthalten etwas Indigo, aber nur in den Blättern, so namentlich:

d) Isatis tinctoria, der Waid, der noch in Thüringen, Ungarn usw. gezogen wird.

Beide Arten von Pflanzen sieht man auf der Figur 196 (Indigo links).

Da die Ausbeute aus Waid nicht mit derjenigen aus Indigofera-Arten zu vergleichen ist, war es eine törichte Maßregel, die Einfuhr

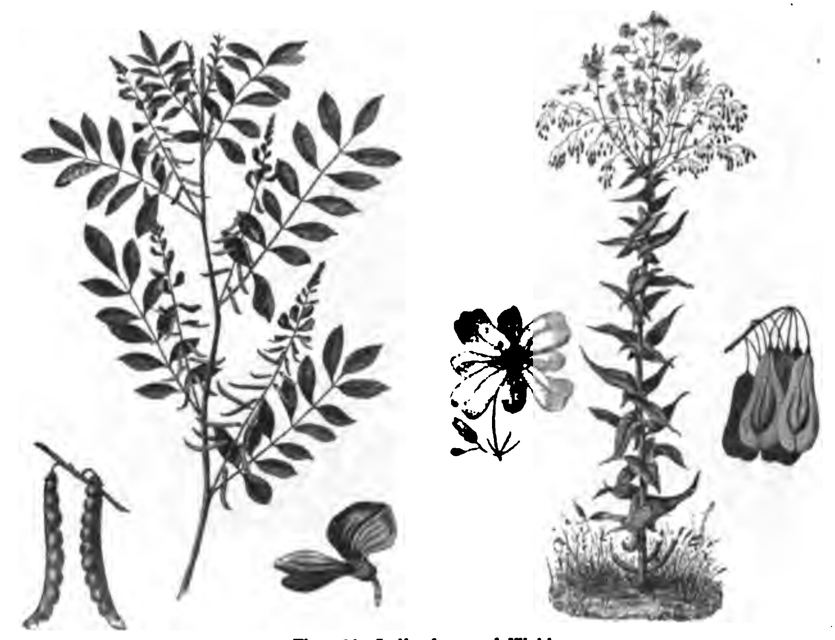


Fig. 196. Indigofera und Waid.

ausländischen Indigos zugunsten des Waidbaues zu verbieten. Dies ist im 17. Jahrhundert geschehen, 1609 in Frankreich, bei »Lebensstrafe«, 1650 und 1654 in Deutschland (vgl. Karmarsch, Geschichte der Technologie).

Ein zweiter Vorzug der Indigofera-Arten vor dem Krapp liegt in der einfachen, überall zu betreibenden Art der Gewinnung brauchbaren Farbstoffs aus den geschnittenen Pflanzen.

Dazu werden die ganzen Stengel mit den Blättern mit Wasser angesetzt, so daß eine Gärung eintritt. Dies geschieht in großen Steinkufen, in welchen die Pflanzen durch passende Vorrichtungen unter Wasser gehalten werden. Durch die Gärung, welche in 12—15 Stunden

zu Ende kommt, zerfallen die Glykoside mit dem Ergebnis der **Bildung** von Indigweiß; dieses geht in Lösung, weil zugleich etwas **Ammoniak** entsteht. Man erhält also eine alkalische Küpe.

Dann wird in tiefer liegende, sogenannte Schlagkuten abgezogen. Dort schöpft man die Lösung mit ruderartigen Schaufeln, um die Berührung mit der Luft hervorzurufen, und bildet unlöslichen, unreinen Indigo. Dieser wird durch Auskochen mit Wasser gereinigt und nachher getrocknet. Man braucht also für die ganze Arbeit nur



Fig. 197. Indigofabrik.

Wasser und Luft. Das Aussehen der Indigofabrik ist ein sehr einfaches (siehe Fig. 197).

Der Betrieb findet nur in außereuropäischen Ländern statt, wie die Bezeichnung der Sorten (Bengal, Java, Kurpah usw.) andeutet.

Natürlich sind die »Sorten« sehr verschieden; sie enthalten 20—90 % Indigblau. Die Beurteilung ist also etwas besonders Wichtiges und neue Reinigung oft geboten.

Zur Beurteilung kann das Kennzeichen des Sublimats benutzt werden. Gute Sorten sind so leicht, daß sie auf Wasser schwimmen; sie zeigen Kupferglanz beim Reiben der Stücke.

Die quantitative Bestimmung geschieht, indem man eine gewogene Menge reduziert, die Lösung mit Chamäleon titriert und den verbrauchten Sauerstoff danach berechnet.

Die Reinigung ist einfach, weil der Indigo in verdünnten Säuren unlöslich ist. Man kann also mit dünner Salzsäure auskochen; nachher wird ausgewaschen und scharf getrocknet. So »raffinierter» Indigo hat 97—100 % und färbt rein blaue Töne.

Im ganzen ist die Ausbeute aus den Indigofera-Arten so gut und die Zubereitung des Farbstoffs so einfach, daß sich darauf ein sehr starker Betrieb gründete; es wurden jährlich etwa 8300 t im Werte von 80 Millionen Mark in den Verkehr gebracht.

Mit einer so begründeten Fabrikation hatte die Synthese zu kämpfen, und daß dieser Kampf nicht leicht war, lehren die seit 1878 gemachten Erfahrungen. An die Stelle der Verfahren, die man zuerst mit großen Hoffnungen ins Leben rief, mußten erst andere treten, welche den endgültigen Sieg verbürgten.

Als Rohstoff für künstlichen Indigo dient jetzt hauptsächlich Naphthalin, und es wurde gezeigt, daß dieser Kohlenwasserstoff in reichlichem Maße zur Verfügung steht. Insofern hat man besseres Ausgangsmaterial als bei Begründung der Alizarinfabrikation; denn Anthrazen war zu Anfang des Betriebes kaum zu beschaffen.

Die Verwandlung des Naphthalins in die zunächst herzustellende Phthalsäure erfolgt mit der in beschriebener Weise hergestellten anhydridhaltigen Schwefelsäure. Dann sind weitere Prozesse zu vollziehen, die im einzelnen hier nicht angegeben werden können, aber zu vortrefflichem Präparat in lohnender Weise führen.

Anwendungen der organischen Farbstoffe.

Alle Stoffe, die eine gewisse Farbe zeigen und behalten, können insofern benutzt werden, als man sie mit einem Bindemittel, also mit Öl und dergleichen Stoffen, anreibt und aufträgt. Darauf beruhen die Malerei, der Anstrich usw.

In der Färberei findet etwas anderes statt; der Farbstoff wird aus der Lösung durch Gespinste und Gewebe, durch Leder usw. angezogen und festgehalten.

Dazu eignet sich durchaus nicht jede gefärbte Lösung. Bringt man z. B. Baumwolle in zwei tiefrot gefärbte Lösungen, von denen die eine Phenolphthalein, die andere Kongorot enthält, so erzeugt nur die letztere Lösung rot bleibende Baumwolle. Man kommt also zu folgender Begriffsbestimmung.

Ein in der Färberei zu benutzender Farbstoff ist ein Stoff, der seine Farbe aus der Lösung überträgt, und zwar so, daß eine beim Waschen und überhaupt genügend widerstandsfähige Färbung entsteht.

Ob dies der Fall ist, entscheidet der Versuch. Dabei muß man aber, um sicher zu sein, mehrere zu färbende Stoffe untersuchen; denn auch diese verhalten sich nicht gleich.

Die chemische Natur der zu färbenden Stoffe kommt bei der Färberei ebenso in Betracht wie diejenige der Farbstoffe. Danach zerfallen die ersteren in zwei große Gruppen:

1. Zellulose, also Stoffe pflanzlichen Ursprungs, welche der Formel $C_6H_{10}O_5$ nahekommen: Baumwolle, Leinwand, Hanf, Papier und Stroh; auch Jute, Kokosfaser und gröbere Stoffe dieser Art.
2. tierische Stoffe, die Stickstoff, zuweilen auch Schwefel enthalten: Wolle, Seide, Leder, Haare, Federn usw.

Damit ist schon eine den Farbstoffen gegenüber fast immer wiederkehrende Unterscheidung gegeben; deshalb heißt es »Baumwollfarbstoffe«, »Wollfarbstoffe« usw.

Aber auch innerhalb der beiden hierdurch bezeichneten Gruppen zu färbender Stoffe gibt es Unterschiede; so werden besonders geeignete Farbstoffe, z. B. gelbe, verlangt für Baumwolle und für Stroh (zu Hüten usw.). Beide letzteren sind zwar Zellulose, aber erstens verschiedener Struktur und zweitens mit Nebenstoffen von dem Zubereitungsprozesse und dem Vorkommen her verbunden. Diese Nebenstoffe üben immer einen Einfluß aus.

Bei den tierischen Stoffen sind die Unterschiede viel größer. Wolle und Seide sind chemisch verschiedene Stoffe; es kommt daher vor, daß in demselben Bade ein Muster gefärbt werden kann, wenn der zu färbende Stoff halb aus Wolle, halb aus Seide besteht.

Die Wolle ist hauptsächlich Keratin, ebenso wie Haare, Federn und Horngewebe. Keratin ist eine Stickstoff und Schwefel enthaltende Substanz. Beide Elemente sind in wechselnder Menge vorhanden, so daß es keinen Sinn hat, eine Formel zu geben. Die Elemente des Keratins sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

Die Seide enthält nur die ersten vier Elemente, keinen Schwefel. Außerdem ist zu unterscheiden zwischen natürlicher und künstlicher Seide. Die erste ist der Faden, welchen die Raupe von Bombyx mori und ähnlichen Schmetterlingen aus ihren Drüsen absondert, um sich einzuspinnen. Dieser Faden bildet das Gehäuse der Raupe, das sogenannte Kokon. Er wird mit besonderer Kunstfertigkeit abgewickelt und besteht aus

Fibroin ca. $C_{15}H_{23}N_5O_6$
und Serizin ca. $C_{15}H_{25}N_5O_8$,

also aus zwei stickstoffhaltigen Verbindungen.

Beide sind gegen heißes Wasser beständig; doch wird Serizin beim Kochen mit Seife angegriffen. Durch diesen Kochprozeß befreit man den Rohseidefaden von dem »Bast«, man entschält ihn und behält nachher Fibroin. Die Formel des letzteren gibt also die Zusammensetzung derjenigen Seide, die man zum Färben benutzt, ungefähr an.

Die künstliche Seide ist z. B. eine durch Reduktion veränderte Nitrozellulose. Die Formel von Trinitrozellulose ist $C_6H_7N_8O_{11}$. Durch Reduktion wird die Substanz der Zellulose, $C_6H_{10}O_5$, näher gebracht. Man hat also mit einem Surrogat für Seide zu tun, nicht etwa mit synthetisch hergestellter Seide.

Die Ähnlichkeit im Verhalten ist aber derartig, daß die künstliche Seide schon eine bedeutende Rolle spielt. Dabei kommt sowohl der seidenartige Glanz des Kunstprodukts als auch die Fähigkeit desselben, Farbstoffe zu binden, in Betracht.

Die im Jahre 1884 von einem Franzosen, Comte Chardonnet, begonnene Produktion knüpft an die Ausscheidung von Nitrozellulose aus Ätheralkohollösung oder Eisessiglösung durch Wasser an. Läßt man z. B. die als Kollodium bekannte Lösung durch eine feine Öffnung in Wasser treten, so bildet sich ein seidenartig glänzender Faden. Durch Verbesserung der Einrichtungen wird er, wenn auch nicht ganz, doch annähernd so fein erhalten wie der Faden, den die Raupe spinnt.

Dazu gehören Maschinen, welche das Kollodium aus sehr feinen Öffnungen durch starken Druck austreten lassen.

Man hat Öffnungen von $^{8}/_{100}$ mm Durchmesser und braucht starken Druck, 40—50 Atmosphären, um die schleimige Masse zum Austreten zu bringen. Dann aber wird der feine Faden durch Verdunstung des Lösungsmittels trocken und fest. Man braucht also nicht erst in Wasser treten zu lassen, sondern verbindet gleich mehrere solcher feinen Fäden durch Zusammendrehen zu einem Gebrauchsfaden.

Nachher wird »denitriert«, weil der aus Nitrozellulose bestehende Faden zu lebhaft und zu leicht verbrennt. Dies geschieht mit Schwefelammonium oder anderen Reduktionsmitteln. Immerhin verbrennt die künstliche Seide anders als die natürliche; sie hinterläßt weiße Asche, während der Naturfaden schwarze blasige Kohle gibt. Darauf beruht die einfachste Unterscheidung.

Auch ist der Faden weniger fest; er eignet sich daher nicht für Gewebe, wohl aber für Posamentierarbeiten und als Zusatz zu natürlicher Seide. Dadurch kommt schon ein erheblicher Gebrauch zustande.

Zum Färben der künstlichen Seide eignen sich die basischen, die schwach sauer auszufärbenden und die Benzidinfarbstoffe. Da nun die

letzteren nicht von natürlicher Seide, sondern von Baumwolle angenommen werden, so tritt das Surrogat in seinem Verhalten der Zellulose nahe, seiner Abstammung entsprechend.

Dazu kommt, daß Zellulose selbst gelöst und in Fäden übergeführt werden kann, wie schon erwähnt wurde. Auch Zelluloseacetat gibt Fäden; alle diese sind zu färben, und zwar alle in besonderer Weise. Es ist also nicht wunderbar, daß viele Farbstoffe, die als solche ähnlich aussehen, z. B. viele gelbe, rote, violette, blaue, grüne und schwarze, nebeneinander im Gebrauch sind, weil immer nur einzelne derselben für die bezeichneten Faserstoffe passen, andere wiederum für Leder, Haare, Federn usw.

Außerdem besteht ein gutes »Färbebad« meistens aus mehreren Farbstoffen, oder es wird der zu färbende Stoff vorher gebeizt, d. h. mit Stoffen imprägniert, die Verwandtschaft zu den Farbstoffen einerseits, zu den färbenden Stoffen andererseits haben.

Gerade die dauerhaften Färbungen kommen in der Regel nicht in einfacher Weise zustande.

Alizarin wird auf besonders präpariertes Garn gefärbt. Tonerdeverbindungen und sauer reagierende Öle (Rizinusölsulfosäure) sind die geeigneten »Beizen«. Dabei wird das Färben wiederholt, nach jedesmaligem Färben an die Luft gehängt usw.

Bei Anwendung der Indigoküpe macht man mehrere »Züge«, d. h. man bringt das zu färbende Garn wiederholt in eine passend hergerichtete Indigweißlösung usw.

Eigenartig ausgebildet ist die Benutzung der Farbstoffe auf einem anderen großen Gebiete, bei Herstellung mit Farben bedruckter und Muster zeigender Stoffe. Dabei wird die passend hergerichtete Farbmasse aufgedruckt, und zwar

1. mit Handformen. Diese Formen, welche das Muster tragen, sind aus Holz geschnitzt oder aus Metall gegossen und ferner mit Stiften oder sonstigen Zeichen versehen, so daß man bei der Handarbeit immer wieder den richtigen Anschluß findet, indem man Farbe aufnimmt und auf das Gewebe aus Baumwolle usw. überträgt;

2. mit Maschinen, die das Muster auf Walzen aus Kupfer oder Messing tragen. Die Herstellung dieser Walzen, die das Muster fortlaufend ohne Ende übertragen, ist eine Kunst.

Man graviert zunächst das Muster in Rundstäbe aus weichem Stahl, deren Durchmesser ein bestimmtes Verhältnis zu dem Durchmesser der Walze hat. Dann wird der Stahl gehärtet, wie früher angegeben wurde, und nun durch Anpressen und Drehen das Muster auf die Kupferwalze übertragen, so daß es in sich zurückläuft.

Handformen und Walzen können benutzt werden, um Farbe zu übertragen, aber auch, um Beizen auf das Zeug zu bringen, und zwar mehrere hintereinander.

So kommen bunte Muster zustande, indem man mehrere Walzen nacheinander anwendet, z. B. mit Hilfe von Alizarin in folgender Weise: Durch die Walzen werden Eisensalze, Tonerde usw. als Beizen aufgedruckt. Dann färbt man in Alizarin aus und bekommt verschiedene Farben, weil Alizarin mit Tonerde rote, mit Eisen violette Färbung erzeugt.

Natürlich gibt es dabei viele Feinheiten, die zu besseren Erfolgen nicht bloß nötig sind, sondern sogar eine große Rolle spielen. Das

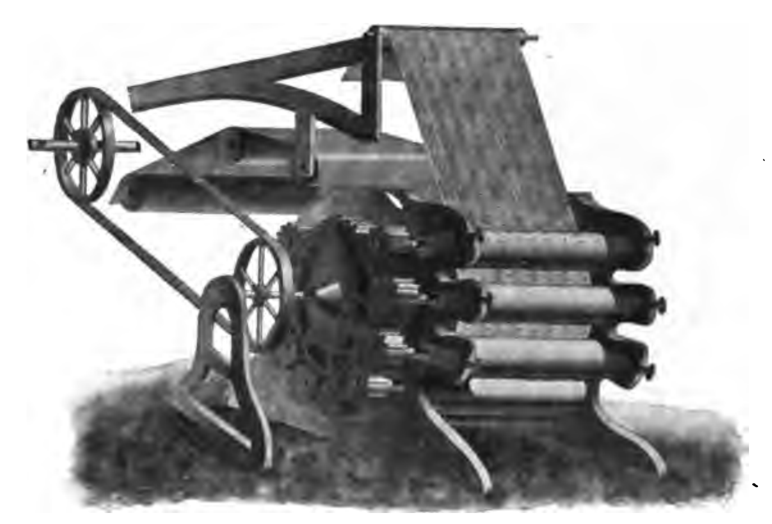


Fig. 198. Zeugdruck.

Wesen der Sache ist aber hierdurch angedeutet, und die Art der Übertragung von Farbe bzw. Beize auf Gewebe erläutert Figur 198.

Beim Aufdrucken von Indigo kommt der erwähnte Umstand in Betracht, daß die Stoffe mit einer Lösung von Indigweiß, welche an der Luft blau wird, zu färben sind. In einem Muster würden Unregelmäßigkeiten entstehen, wenn der Sauerstoff der Luft während des Arbeitens mit Indigweiß darauf einwirken könnte, so daß allmähliche oder strichweise Bläuung zustande käme.

Man hat daher besondere Apparate zum Drucken mit Indigo, wie Figur 199 erkennen läßt.

Ein kastenförmiger Raum ist so eingerichtet, daß man durch Wasserdampf, der von unten einströmt, die Luft völlig verdrängen kann. Wenn dies geschehen ist, wird das zu bedruckende Zeug ein-

geführt, im Innern, also unter Ausschluß von Luft, an den richtigen Stellen mit Indigweiß getränkt und nachher an die Luft gebracht, so daß diese Stellen blau werden.

Im ganzen bedingen alle diese Betriebe einen gewaltigen Verbrauch von Farbstoffen. Da die Industrie der künstlichen Farbstoffe besonders in Deutschland groß geworden ist, haben wir eine Jahresproduktion, deren Wert etwa 120 Millionen Mark beträgt; mehr als zwei Dritteile davon werden nach Indien, China, Japan, kurz in die weite Welt ausgeführt, während wir nur für $3^1/_2$ Millionen Mark hämatoxylinhaltiges Blauholz und andere Farbstoffe vom Auslande zu kaufen genötigt sind.



Fig. 199. Zeugdruck mit Indigo.

Das sind Zahlen, welche auf dem Gebiete der chemischen Industrie nur in einer anderen Abteilung übertroffen werden; der Wert der Rübenzuckerproduktion beträgt jährlich beinahe 400 und derjenige der Zuckerausfuhr über 200 Millionen Mark.

Wie die natürlich vorkommenden Farbstoffe, so sind auch die Riechstoffe allmählich der synthetischen Darstellung zugänglich geworden. Es kommen dabei aber ganz besondere Verhältnisse in Betracht. Dies ergibt sich aus den nachfolgenden Betrachtungen.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Die angenehmen Empfindungen unserer Sinne werden meistens durch Wirkungen nicht sehr einfacher Art hervorgerufen. Wie die Harmonie der Farben und Linien eines Gegenstandes unser Auge, die Harmonie von Tönen unser Ohr mehr erfreut als eine bestimmte Farbe, eine Linie oder ein Ton, so werden Wohlgerüche meistens durch mehrere zueinander passende Stoffe hervorgerufen.

Aus diesem Grunde haben die Riechstoffe der Untersuchung viel Schwierigkeit geboten und genügende Klarheit darüber ist erst spät

erlangt worden. Bis vor kurzem entnahm man sie alle der Natur. Sogenannte Rosengärten, wie die von Kazanlik, Blumenanpflanzungen in Südfrankreich, Pomeranzen- und Zitronenhaine der kalabrischen Küste, Bibergeil usw. lieferten die Rohstoffe, welche in sehr einfacher Weise benutzt wurden, um die ganze Welt mit Riechstoffen zu versehen.

Jetzt stammen schon viele Rohstoffe aus anderen Quellen. Bevor aber darauf eingegangen wird, ist die Gewinnung von Riechstoffen aus den natürlichen Quellen etwas näher zu bezeichnen; sie ist erheblich verbessert worden und nimmt auf die Art des natürlichen Vorkommens in bemerkenswerter Weise Rücksicht.

Die sogenannten »Rosengärten« enttäuschen vollkommen, wenn man glaubt, ein Gelände, welches mit den schönsten Rosen in Fülle besetzt ist, zu betreten und ihren Duft schon von weitem zu schlürfen. Man findet richtig abgemessene, gut geebnete Felder, auf welchen die Rosenstöcke sich wenig von unserem Kartoffelstrauch unterscheiden; absichtlich werden sie niedrig gehalten, und keine Rose läßt man blühen. Sie soll ja ihren Duft nicht ins Freie senden, sondern wird geschnitten, bevor sie sich öffnet, um dann mit Wasser destilliert zu werden, so daß man das Rosenöl sammeln kann.

Die Destillation mit Wasserdampf ist aber durchaus nicht das einzige Verfahren zur Gewinnung natürlicher Riechstoffe. Pflanzenteile, die reich an ätherischen Ölen sind, wie z. B. die Schalen von Orangen und Zitronen, werden ausgepreßt; andere werden mit Lösungsmitteln behandelt, und eine besondere Art der Gewinnung von Riechstoffen aus Blumen sieht man in Grasse.

Dies ist ein Hauptort der Blumenverarbeitung in Südfrankreich. Er liegt etwa zwei Stunden von der Küste des Mittelmeers ab, am Südabhange des Mont Rocavignon, der zu den Seealpen gehört.

Je nach der Jahreszeit findet man dort verschiedene Blumen in vollendeter Kultur auf einem Gebiet von etwa 25 000 ha. Rosen, Veilchen, Geranium, Jasmin und Tuberosen werden im großen für den Zweck der Verarbeitung gezogen; aber am größten sind die Zahlen, welche Orangenblüten betreffen. Etwa 1 850 000 kg dieser Blüten werden jährlich gesammelt; 1 kg braucht man für 1 g Essenz, und das Liter Orangenblütenessenz kostet 500—600 Franken, während die Blüten selbst kilogrammweise für wenig mehr als 1 Frank verkauft werden und auch das Kilogramm Rosen nur selten den Wert von 1 Frank erreicht.

Übrigens werden alle zu verarbeitenden Blumen zu bestimmten Zeiten gepflückt, weil sie dann am meisten Wohlgeruch haben: Jasmin unmittelbar nach Sonnenaufgang, die Nelken nach dreistündiger Bestrahlung durch die Sonne, die Rosen gerade, bevor sich die Knospe öffnet usw.

In Grasse wird mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert, nämlich mit fetten Ölen, deren Lösungsvermögen schon bei ihren Eigenschaften erwähnt wurde, mit Petroleumäther, d. h. dem leichtesten Destillat aus Erdöl, usw. Ferner ist die Destillation mit Wasserdampf sehr ausgebildet. Ein dafür benutzter Apparat ist der folgende (Fig. 200).

In dem runden, eisernen Ofen *O* hängt der mit Wasserstandszeiger versehene Kupferkessel *A*. Der darin entwickelte Dampf strömt von unten in den Behälter *B*, auf dessen Siebboden *s* die betreffenden Pflanzenteile liegen, und entweicht dann mit dem ätherischen Öle durch Rohr *b* in die Kühlschlange *C*. Das Destillat sammelt sich zunächst in der Vorlage *D*, wo sich das ätherische Öl oben ausscheidet, während das schwerere Wasser durch die gebogene Trichterröhre in den Kessel *A* zurückfließt, um von neuem zu verdampfen. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das aus der Kühlschlange laufende Wasser geruchlos wird. Nach beendigter Destillation wird der Helm gelöst und mittels des Aufzuges *K* in die Höhe gezogen, worauf der Behälter *B* an den beiden Griffen *b* abgehoben werden kann. Der Siebboden wird nach unten herausgenommen und der Rückstand ausgeleert. Das Füllen läßt sich ebenfalls sehr rasch ausführen, indem man die obere Öffnung durch den beigegebenen Schraubendeckel schließt und *B* umstülpt, in welcher Lage er auf seinen drei Füßen *f* sicher steht. Sind die Pflanzenteile eingefüllt, so wird der Siebboden eingesetzt, das Ganze umgewendet und wieder auf den Kessel *A* gesetzt. Durch Beigabe eines zweiten gleichgroßen Behälters *B* kann die Leistungsfähigkeit sehr erhöht werden, indem alsdann immer der eine im Betriebe ist, während der andere entleert und wieder gefüllt wird. Das Auffanggefäß *E* verhindert, daß die aus *B* zurückfließenden Extraktivstoffe in den Kessel *A* gelangen und durch Anbrennen das ätherische Ö verderben.

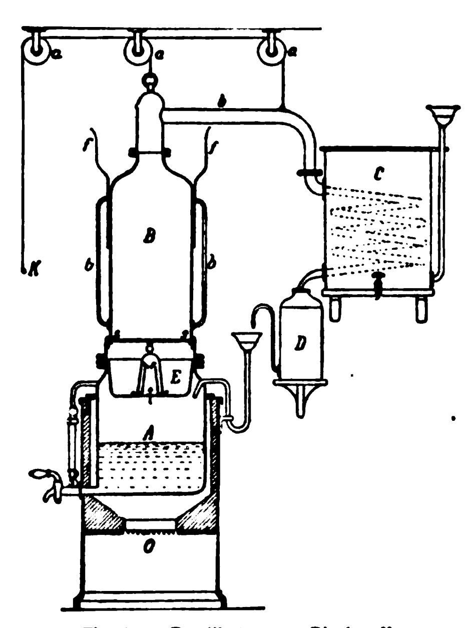


Fig. 200. Destillation von Riechstoffen.

Außerdem benutzt man in Grasse seit langer Zeit das bei den Fetten beschriebene Verfahren.

Die Blumen werden, nachdem man sie abgeschnitten hat, auf große Fächer, welche in einen gut verschließbaren Kasten passen, gelegt und so eingesetzt, daß die belegten Fächer mit Schichten von Öl oder Fett abwechseln. Nachdem alles längere Zeit in dem verschlossenen Kasten geblieben ist, hat das Öl oder Fett die ätherischen Öle der Blumen vollständig angezogen; es ist eine wohlriechende Masse, die man weiterverarbeiten, auch versenden kann, geworden, während die nun verwelkten Blumen nicht mehr duften.

Dieses auf den ersten Blick veraltet erscheinende Übertragungsverfahren hat erst neuerdings seine Deutung erhalten. Während Rosen, Orangeblüten usw. die riechenden Stoffe vollständig ausgebildet enthalten, so daß man sie durch Extraktion und Destillation richtig ausnutzt, erzeugen die Blüten von Jasmin, Tuberose usw. diese Stoffe nur allmählich, während der ganzen Dauer ihrer Blütezeit. Tötet man also diese Blüten durch Anwendung eines Extraktions- oder Destillationsverfahrens, so erhält man nur die gerade fertig gebildete Menge der ätherischen Öle, aus 1000 kg 180—200 g. Das Enfleurage-Verfahren, welches den Blumen gestattet, allmählich abzublühen und ihre Riechstoffe währenddessen weiterzuentwickeln, liefert etwa die neunfache Menge.

Die Sache erklärt sich so, daß die gleich näher zu besprechenden Terpene allmählich durch Oxydation in die sauerstoffhaltigen und wohlriechenden Stoffe übergehen. Man sieht also zunächst, daß die Art der Gewinnung sich der Art des Vorkommens anpassen muß.

Namentlich aber wird man von neuem auf die Wichtigkeit des Studiums der Vorgänge in die Natur hingewiesen. Die Natur ist und bleibt unsere Lehrmeisterin, wie ich wiederholt hervorzuheben Gelegenheit hatte. Schon manches herrschende Verfahren hat sich daraus entwickelt, daß man die natürliche Bildungsweise des darzustellenden Stoffes erkannte.

Untersucht man einen solchen, unmittelbar von den Blumen übertragenen Riechstoff, so findet man, was zu Anfang angedeutet wurde. Er ist ein Gemenge aus vielen, verschieden zusammengesetzten Stoffen; z. B. enthält das von Jasminblüten abgegebene, ätherische Öl als Hauptbestandteile:

Jasmon . . . . $C_{11}H_{16}O$,
Benzylacetat . . . . $C_9H_{10}O_2$,
Benzylalkohol . . . . C_7H_8O,
Linalylacetat . . . . $C_{12}H_{20}O_2$,
Linalool . . . . $C_{10}H_{18}O$,
Anthranilsäuremethylester . . . . $C_8H_9NO_2$,
Indol . . . . C_8H_7N.

Im Rosenöl, im Neroliöl, in der Veilchenwurzel usw. findet man wieder andere, — im ganzen gibt es außerordentlich viele Stoffe, die als riechende zu bezeichnen sind und sich dazu eignen, im Gemisch mit anderen als Wohlgerüche verwendet zu werden.

Die künstliche Darstellung von Rohstoffen für Parfümerie ist infolgedessen ein großer Industriezweig geworden; die Arbeit auf diesem Gebiete lohnt sich um so mehr, als nur ganz geringe Mengen charakteristisch riechender Stoffe erforderlich sind, um die gewünschte Wirkung hervorzurufen.

Diese charakteristisch riechenden Stoffe werden also in Alkohol und Äther gelöst, damit sie bei deren Verdunstung allmählich zur Geltung kommen, sie werden den fetten Ölen, den Seifen usw. mit demselben Erfolge zugesetzt; sie finden ferner, wenn sie nicht nur angenehm riechen, sondern auch gut schmecken und den Enzymen des Speichels widerstehen, Verwendung bei der Herstellung alkoholischer Getränke, bei der Darstellung von Schokolade, von Zuckerwaren und dergleichen mehr.

Als Stoffe, welche für solche Zwecke geeignet sind, haben schon früher in anderem Zusammenhange Erwähnung gefunden:

1. die bei dem Athylalkohol besprochenen, rein aliphatischen Verbindungen, gemischte Äther und Säureester;

2. das Nitrobenzol. Es wird aus einem der Hauptbestandteile des Steinkohlenteers, dem Benzol, gemacht und riecht wie Bittermandelöl.

Außerdem sind noch mehrere Gruppen von Riechstoffen zu kennzeichnen. Sie gehören zum Teil den aromatischen Verbindungen an, insofern man darunter Abkömmlinge des Benzols, Naphthalins usw. versteht, zum Teil aber den Terpenen.

Die Terpene zerfallen in drei Gruppen:

1. Olefinische Terpene oder Terpinogene. Das sind offene Kohlenstoffketten, z. B. Linalool;

2. Terpane oder Menthane;

3. Kampferarten.

In der zweiten und dritten Gruppe finden sich Verbindungen mit geschlossenen Kohlenstoffkernen. Doch sind diese Kerne etwas anders konstituiert wie Benzol und Naphthalin.

Im ganzen handelt es sich also um ziemlich verschiedene Stoffe. Da die Kohlenwasserstoffe dabei eine große Rolle spielen, stellen wir diese als die einfachsten voran und schließen die weniger einfachen gruppenweise an.

I. Unter den Kohlenwasserstoffen hat ein zyklisches Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ besonderen Wert. Es ist das *Pinen*. Seine Konstitution ist die folgende:

```
           CH3
            |
            C
          //  \
       HC       CH
       |   H3C—C—CH3 |
       |       |    |
      H2C      |   CH2
          \    |  /
             C
             |
             H.
```

Sie erinnert an Benzolderivate, zeigt aber auch Abweichung, insbesondere »Brücken«-Kohlenstoffatome, neben anderen Kohlenstoffatomen.

Pinen ist ein in Wasser unlösliches Öl, welches bei 156° siedet und bei 20° das spezifische Gewicht 0,858 hat. Es besitzt optische Eigenschaften, und zwar unterscheidet man je nach dem Vorkommen rechtsdrehendes und linksdrehendes.

Es ist ein Lösungsmittel für Harze, Fette, Kautschuk usw.

Reines Pinen hat wenig Geruch; es geht aber leicht in riechende Stoffe über, sowohl durch Oxydation an der Luft als durch Einwirkung von Säuren.

Zum Beispiel entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas *Pinenchlorhydrat* mit so auffallendem Geruch, daß man es früher als »künstlichen Kampfer« bezeichnete.

Jetzt ist die Darstellung des Kampfers aus Terpenen durch andere Verfahren wirklich zustande gekommen. Man sieht aus der Zusammenstellung der Formeln beider, daß es sich dabei im wesentlichen um einen Oxydationsvorgang handelt. Freilich ist außerdem Umlagerung erforderlich, und macht die Ausführung bedeutende Schwierigkeit. Aber der Wert, welchen die Terpene in diesem Zusammenhange haben, wird dadurch klar.

Diese Kohlenwasserstoffe sind als solche keine Riechstoffe. Ein natürliches, ätherisches Öl, welches viel Terpene und wenig sauerstoffhaltige Riechstoffe enthält, hat verhältnismäßig geringen Wert. Die Terpene sind aber die Muttersubstanzen, aus welchen die Riechstoffe entstehen.

Dieser Vorgang kann erstens in den Blumen und Pflanzenteilen seinen natürlichen Verlauf haben. Deshalb ist die Art der Gewinnung

natürlicher Riechstoffe von Bedeutung, wie oben an einem Beispiel gezeigt wurde. Der Vorgang kann aber auch als Synthese erfolgen. Dies ist noch an Beispielen zu erläutern, hat zu wichtigen Erfolgen geführt und eröffnet weitere Aussicht.

Bis jetzt ist die Hauptverwendung der Kohlenwasserstoffe noch eine andere. Sie gründet sich auf die erwähnten Eigenschaften, nämlich darauf, daß sie Lösungsmittel für Harze, Fette und dergleichen sind, und daß sie an der Luft durch Oxydation fest werden. Für diesen Zweck braucht man sie nicht rein darzustellen.

Man benutzt z. B. nicht reines Pinen, sondern Terpentinöl, welches hauptsächlich aus Pinen besteht. Es bleibt also einiges zu bemerken über Vorkommen bzw. Gewinnung des Terpentinöls.

Der Rohstoff für die Terpentinölgewinnung ist das Terpentin, ein Weichharz, welches sich aus Koniferenstämmen (Kiefern, Fichten, Lärchen usw.) nach Verwundung freiwillig ausscheidet. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird Terpentin zerlegt. Mit den Dämpfen geht das Terpentinöl in die Kondensationsvorrichtung; als Rückstand verbleibt Kolophonium.

Neben dem Terpentinöl ist zu nennen das ihm ähnliche »Kienöl«, ein Nebenprodukt der Teerschwelerei, und das »Harzöl«, welches durch trockene Destillation des Kolophoniums erzeugt wird.

Unter den Terpentinöl liefernden Ländern steht Nordamerika obenan. In den Südstaaten hat die Terpentinindustrie einen so gewaltigen Umfang angenommen, daß dort z. B. im Jahre 1896 700000 dz Terpentinöl gewonnen wurden, dessen Wert 30 Millionen Mark betrug. Etwa zwei Dritteile hiervon gelangten zum Export, hauptsächlich nach Europa.

Rußland, mit einer Ausfuhr von 44000 dz Terpentinöl, reicht, wie ersichtlich, nicht annähernd an die Produktion der nordamerikanischen Union heran; auch steht das russische Terpentinöl an Güte weit hinter dem amerikanischen zurück, während das französische Terpentinöl im allgemeinen am höchsten bewertet wird. Der Export von Terpentinöl aus Frankreich betrug aber 1896 nur 20000 dz. Von noch geringerer Bedeutung ist die Terpentinölindustrie Österreichs und Deutschlands (Straßburger Terpentin).

Das Terpentinöl besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,85 bis 0,91. Sein Siedepunkt liegt bei 160°. Terpentinöl vermag Harze, Fette und ätherische Öle, Kautschuk usw. ungemein leicht aufzulösen. Licht und Luft verändern es, zumal in Gegenwart von Wasser. Es nimmt Sauerstoff auf; unter Freiwerden von Ameisensäure, Essigsäure usw. tritt Verharzung ein. Seine Löslichkeit in Alkohol wird hierdurch stark beeinflußt. In frisch destilliertem Zustande ist sie nicht bedeutend,

wächst aber mit zunehmendem Alter des Terpentinöls. Die Terpentinöle verschiedener Herkunft unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich ihres optischen Drehungsvermögens. Das amerikanische Terpentinöl dreht den polarisierten Lichtstrahl in der Regel etwa 14° nach rechts, während das französische ihn 30—40° nach links dreht.

Die Gewinnung des Terpentins erfolgt in den verschiedenen Produktionsländern nach den gleichen Methoden. Sobald die Fichtenstämme ein Alter von 20—30 Jahren erreicht haben, können sie unbeschadet ihres Wachstums in Benutzung genommen werden. Etwa 1 Fuß über dem Erdboden wird zunächst ein Sammelbecken aus dem Stamm ausgehauen; dann werden im Laufe des Sommers fortschreitend nach der Entfernung der Rinde parallel verlaufende Kerben oberhalb des Beckens mit der Axt eingehauen. Die Sammelbecken, welche in Amerika häufig doppelt und dreifach an einem einzigen Stamme sich befinden, füllen sich in wenigen Wochen mit dem Terpentin und müssen dann mit flachen Kellen in Holzeimer entleert werden. Da die Harzabsonderung den ganzen Sommer hindurch anhält, ist die Ausbeute an Schöpfharz, welche eine einzige »Terpentinfarm« von 6000—7000 Morgen mit einem Bestande von 100 000 Kiefern zu liefern vermag, eine sehr beträchtliche. Um sie zu bewältigen, sind kupferne Destillierblasen in Gebrauch, welche 3000 l Schöpfharz zu verarbeiten gestatten. Während der Beheizung der Blase von außen wird Wasser beständig in das Innere eingelassen und die mit den Wasserdämpfen übergehenden Dämpfe des Terpentinöls in einer Kühltonne in üblicher Weise niedergeschlagen. Während einer vierjährigen Betriebszeit werden auf einer solchen Farm etwa 400 000 l Terpentinöl und etwa 60 000 Faß mit je 140 kg rückständigen Harzes (Kolophonium) gewonnen.

Das Terpentinöl findet neben dem Terpentin allgemeine Benutzung im Tischlergewerbe bei der Herstellung der Möbelpolitur. Wegen seines Lösungsvermögens für Harze und Öle ist es ferner in der Lack- und Ölfarbenindustrie geschätzt. Es dient auch medizinischen Zwecken, als Mittel gegen Bandwurm usw. Zu beachten ist indessen, daß das fortdauernde Einatmen der Terpentinöldämpfe Nierenaffektionen veranlassen kann (Malerkrankheit).

Seine besondere Bedeutung hat das Terpentinöl wegen der nahen Beziehungen seines Hauptbestandteiles »Pinen« zu den Riechstoffen, wie oben erläutert wurde.

Das Pinen ist aber nicht der einzige Kohlenwasserstoff, der in diesen Zusammenhang gehört. Hinzuzufügen sind an erster Stelle Isomere des Pinens, namentlich Camphen, das im Kampferöl und

anderen ätherischen Ölen vorkommt. Es wird fest und schmilzt bei 51—52°. Der Siedepunkt ist 159°. Die Konstitution ist derjenigen des Pinens ähnlich, wie die folgende Formel zeigt:

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ & \diagup & C & \diagdown & \\ HC & & | & & CH_2 \\ \| & H_3C & - C - & CH_3 & | \\ HC & & | & & CH_2 \\ & \diagdown & C & \diagup & \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

Camphen, $C_{10}H_{16}$,

während das andere Isomere, das Kamphilen, schon mehr abweicht.

Außerdem sind auch aromatische Kohlenwasserstoffe hier zu nennen: Cymol, $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$, Siedepunkt 175°, und Styrol, $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$, Siedepunkt 144—144,5°.

Im ganzen kommen also verschiedenartige Kohlenwasserstoffe in Betracht. Sie gehören teils der Terpengruppe, teils der aromatischen Reihe an.

Ebenso steht es mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen; diese sind verschiedenartige Alkohole, Phenole und Phenoläther, Aldehyde und Ketone. Es folgen also:

II. Alkohole.

1. Linalool oder Linalylalkohol ist eine bei 197—199° siedende Flüssigkeit der Formel $C_{10}H_{18}O$; die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} H_3C \diagdown \\ H_3C \diagup \end{array} C = CH - CH_2 - CH_2 - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH = CH_2$$

stellt den Kohlenwasserstoff des Linalools als ein olefinisches Terpen hin. Es riecht nach Rosen und Zitronen. Der Name kommt von Lignum aloës, und das Aloeholz ist die schon im Alten Testament erwähnte »Spezerei«, welche den Alkohol oder seinen Essigäther enthält.

In diesen beiden Formen kommt Linalool auch in vielen ätherischen Ölen vor, z. B. im Bergamottöl, Lavendelöl und Thymianöl.

2. Borneol, $C_{10}H_{18}O$, hat eine wesentlich abweichende Konstitution, wie die Formel

```
            CH3
             |
             C
           / | \
    HO·HC    |   CH2
        |    |    |
        |H3C-C-HC3|
        |    |    |
      H2C    |   CH2
          \  | /
            CH
```

erkennen läßt; es ist ein gut kristallisierender, dem Kampfer ähnlich riechender und deshalb als Borneokampfer bezeichneter Alkohol mit optischen Eigenschaften. Er schmilzt bei 206—207°, siedet bei 212° und sublimiert schon stark unterhalb seines Schmelzpunktes.

Er findet sich auf Borneo und Sumatra in alten Stämmen von Dryobalanops camphora, kommt aber auch als Ester in mehreren ätherischen Ölen vor.

Als ein erster und wichtiger Schritt auf dem Wege, der uns von diesem exotischen Vorkommen unabhängig macht, ist es anzusehen, daß wir Borneol hier machen können, freilich bis jetzt nur aus Pinen. Das letztere ist aber so leicht und reichlich zu beschaffen, daß darin ein wesentlicher Vorzug liegt.

Die Sache verläuft sehr einfach, indem sich Oxalsäure zu Pinen addiert und einen Ester des Borneols liefert, welcher dann verseift wird.

III. Phenole und Phenoläther.

1. Thymol, $C_6H_3 \begin{cases} (1)\ CH_3 \\ (3)\ OH \\ (4)\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$ ist ein nach Thymian riechendes Phenol. Es kristallisiert gut, schmilzt bei 50—51° und siedet bei 232°. Thymol spielt nicht nur eine Rolle als Riechstoff im Thymianöl, aus dem es am besten hergestellt wird, und in anderen ätherischen Ölen, es ist auch ein gebräuchliches Antiseptikum, nicht so ätzend und giftig wie Phenol.

2. Eugenol, $C_6H_3 \begin{cases} (1)\ CH_2 - CH = CH_2 \\ (3)\ OCH_3 \\ (4)\ OH \end{cases}$, ist ein Phenoläther und riecht nach Gewürznelken. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 248° siedet. Es läßt die physiologische Wirkung der

Riechstoffe deutlich erkennen, insofern stärkere Dosen, innerlich genommen, Schwindel und Rausch hervorrufen.

Auch kann man die Neigung derartiger Verbindungen, sich durch Oxydation zu verändern, anschaulich machen: Eugenol, mit trockenem Silberoxyd gemischt, verbennt unter Funkensprühen.

Durch Erhitzen mit Alkalien geht es über in

Isoeugenol, $C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH = CH - CH_3\\(3)\,OCH_3\\(4)\,OH\end{cases}$; dessen Acetverbindung bildet das Ausgangsmaterial für das künstliche Vanillin.

Ähnliche, in den ätherischen Ölen vorkommende Phenoläther sind Anethol, Safrol usw.

Für Eugenol benutzt man am besten Nelkenöl als Material; die anderen kommen im Anisöl, Sassafrasöl usw. vor.

Phenoläther werden aber auch künstlich hergestellt, und zwar mit Hilfe von β-Naphthol (aus dem Naphthalin des Steinkohlenteers). Denn β-Naphtholmethyläther und β-Naphtholäthyläther, $C_{10}H_7(\beta)\cdot O\cdot CH_3$ und $C_{10}H_7(\beta)\cdot O\cdot C_2H_5$, riechen wie Neroliöl und wie Akazien, während sonst die Naphthalinverbindungen unangenehmen Geruch haben.

IV. Aldehyde.

1. Benzaldehyd, $C_6H_5\cdot CHO$, eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 179°, hat den Geruch, der in den bitteren Mandeln nach der Lagerung hervortritt. Er heißt daher auch Bittermandelöl und wird vielfach durch das ähnlich riechende Nitrobenzol ersetzt.

Sein Vorkommen gibt ein zweites Beispiel dafür, daß die riechenden Stoffe sich allmählich entwickeln. Die bitteren Mandeln enthalten ebenso wie die Kerne von Kirschen, Aprikosen und Pfirsichen Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$.

Dieses Glykosid wird durch Emulsin, ein in vielen Früchten vorkommendes Enzym, gespalten in folgender Weise:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Glukose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5\cdot CHO}$$

Der Benzaldehyd entsteht also neben Blausäure und Zucker allmählich, während andere Riechstoffe durch fortschreitende Oxydation gebildet werden, ebenfalls langsam.

2. Salicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}CHO\\OH\end{cases}$, kommt im Spiräaöl vor. Er wird auch künstlich aus Phenol und Chloroform durch Natronlauge dargestellt.

3. Piperonal oder Heliotropin, $C_6H_3\begin{cases}(1)\,CHO\\(3)\,O\\(4)\,O\end{cases}\!\!>CH_2$, ist der

gut kristallisierende Methylenäther des Protokatechualdehyds. Er schmilzt bei 37° und siedet bei 263°. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° zeigt er ein eigentümliches Verhalten. Er zerfällt in Protokatechualdehyd und fein verteilten Kohlenstoff:

$$C_6H_3\begin{cases}CHO\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CH_2 \quad = \quad C_6H_3\begin{cases}CHO\\ OH\\ OH\end{cases} \quad + \quad C$$

Piperonal — Protokatechualdehyd — Kohlenstoff.

Er hat den Geruch der Blüten von Heliotrop und kommt daher als »Heliotropin« in den Handel. Er wurde früher aus den Blüten von Spiraea Ulmaria L. durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Demgemäß war sein Preis ein hoher; man zahlte vor 25 Jahren für 1 kg dieses ätherischen Öles etwa 3000 Mk.

Der gleiche Stoff wird jetzt künstlich, z. B. aus dem Safrol des in Nordamerika weit verbreiteten Sassafrasbaumes, erzeugt, wie die folgenden Formeln andeuten:

$O-CH_2-O$ (Ring) / $CH_2-CH=CH_2$ — Safrol

$O-CH_2-O$ (Ring) / $CH=CH-CH_3$ — Isosafrol

$O-CH_2-O$ (Ring) / CHO — Piperonal (Heliotropin).

Dies hat den Rückgang des Preises für 1 kg Piperonal auf 30 Mk. veranlaßt.

Die Oxydation von Isosafrol vollzieht sich durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Nachher ist durch Destillation mit Wasserdampf, Ausziehen mit Äther und Behandeln mit Bisulfit leicht zu reinigen.

4. **Vanillin**, $C_6H_3\begin{cases}(1)\,CHO\\ (3)\,OCH_3\\ (4)\,OH\end{cases}$. Die riechende Substanz der Vanillenschote ist ebenfalls kristallinisch, schmilzt bei 80—81° und siedet bei 285°. Mit dem Heliotropin hat es eine gewisse Ähnlichkeit hinsichtlich seiner Konstitution; beide sind Äther des Protokatechualdehyds:

$O-CH_2-O$ (Ring) / $HC=O$ — Piperonal (Heliotropin) (Methylenäther des Protokatechualdehyds)

OH, OH (Ring) / $HC=O$ — Protokatechualdehyd.

OH, OCH_3 (Ring) / $HC=O$ — Vanillin (Methyläther des Protokatechualdehyds)

Wichtiger für seine künstliche Herstellung wurde der Umstand, daß es Beziehungen zu dem auch bei uns in Tannen, Fichten usw. vorkommenden »Koniferin« hat. Man entnahm daher den jungen Tannen unseres Harzgebirges den Bast, welcher zunächst Koniferin, d. h. die Substanz der folgenden Zusammensetzung lieferte:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_6H_{11}O_5\\ OCH_3\\ CH=CH-CH_2OH.\end{cases}$$

Diese spaltet durch Einwirkung von Emulsin, bei Gegenwart von Wasser, Glukose ab, so daß zurückbleibt:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ OCH_3\\ CH=CH-CH_3.\end{cases}$$

Daraus entsteht durch Oxydation Vanillin,

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ OCH_3\\ CHO.\end{cases}$$

Nach diesem ersten Erfolge sind auch andere Darstellungsverfahren möglich geworden. Jetzt geht man meistens von

Eugenol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\ OCH_3\\ CH_2-CH=CH_2,\end{cases}$ aus, das zunächst in Isoeugenol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\ OCH_3\\ CH=CH-CH_3,\end{cases}$ übergeführt wird. Dieses wird in die Acetverbindung verwandelt, als solche mit Chromsäure oxydiert und nachher durch Abspaltung der Acetylgruppe in Vanillin verwandelt.

Das Vanillin wird nicht nur in der Parfümerie gebraucht, sondern auch im Konditorgewerbe, besonders bei Herstellung der Schokolade. Der Preis ist infolge der Synthese in 20 Jahren von 7000 Mk. pro Kilogramm auf 90 Mk. gesunken.

Zu den Aldehyden, die in diesem Zusammenhange von Wert sind, gehören noch das Citral, das Citronellal und der Zimtaldehyd.

V. Ketone. Es gibt 8—10 ketonartige Verbindungen, die als Riechstoffe bekannt sind. Unter diesen sind zwei besonders wertvoll: Kampfer und Jonon.

1. Kampfer ist als Japan-Kampfer oder Laurineenkampfer zu unterscheiden von dem vorhin genannten Borneo-Kampfer oder Borneol, der als ein Alkohol beschrieben wurde.

Der Kampfer par excellence hat die Formel $C_{10}H_{16}O$. Seine Konstitution ist die folgende:

CH_3
C
$O = C$ CH_2
$H_3C-C-CH_3$
H_2C CH_2
C
H

Japan-Kampfer.

Er bildet eine zähe, kristallinische Masse, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Sublimation findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch statt. Sie führt in geschlossenen Gefäßen zur Bildung glänzender, hexagonaler Kristalle. Damit hängt es auch zusammen, daß reiner Kampfer, auf Wasser geworfen, in lebhaft kreisende Bewegung gerät und ein kleines Stück bald verschwindet.

Dabei ist die Löslichkeit im Wasser gering (1 Teil Kampfer löst sich in 1300 Teilen Wasser von 20° C). Die Lösungen in Alkohol usw. sind rechtsdrehend.

Vorkommen. Der Kampfer findet sich abgelagert in den Spalten des Kampferbaums, Laurus camphora, der in Japan — besonders auf der Insel Formosa — und in China wächst.

Auch die Blätter des Baumes enthalten etwas, die Früchte sogar viel Kampfer, wie der Geruch deutlich verrät.

Man kocht daher meistens alle Teile des Baumes — insbesondere das Holz — aus. Dann wird der mit den Wasserdämpfen entweichende Kampfer durch Kühlung des auf das Kochgefäß gelegten Deckels an dem letzeren gleichzeitig mit beträchtlichen Mengen von Kampferöl niedergeschlagen. In Europa wird der so gewonnene Rohkampfer durch Sublimation mit Kohle, Sand und Ätzkali gereinigt.

Deutschland allein bezieht zu diesem Zwecke Rohkampfer aus Japan für 4½ Millionen Mark.

Der Weltbedarf an Kampfer soll sich auf jährlich 5000000 kg belaufen.

Die Versuche, ihn künstlich in lohnender Weise darzustellen, werden daher eifrig betrieben. Bisher sind jedoch Erfolge nur erzielt worden, indem man von anderen, dem Kampfer nahestehenden Naturprodukten, Pinen und Borneol, ausging. Daß insbesondere das letztere durch Oxydation Kampfer liefert, ist lange bekannt und erscheint bei Vergleich der Konstitutionsformeln sehr einfach. Die gewöhnlich in Eisessig

ausgeführte Oxydation gibt aber nur etwa 10 % Ausbeute. Die günstigeren Bedingungen, die neuerdings ermittelt wurden, liegen darin, daß man von Terpentinöl ausgehen kann.

Das oben vorgeführte Chlorhydrat des Pinens liefert bei der Destillation über Kalk Kamphilen, einen dem Pinen isomeren Kohlenwasserstoff, der auch beim Kochen des Chlorhydrats mit Soda entsteht und bei geeigneter Oxydation reiche Ausbeute an Kampfer ergibt.

Eine richtige Synthese des Kampfers ist bisher nicht gelungen[1]).

Was die Verwendungen betrifft, so kommt zunächst die allgemeine Benutzung zum Töten von Insekten in Betracht. Außerdem braucht die Zelluloidbereitung und die Sprengstoffindustrie sehr große Mengen.

Die bekannte Wirkung des Kampfers, welche darin besteht, die Herztätigkeit zu beleben, kann wohl als die Erklärung für die Wirkung der Riechstoffe im allgemeinen angenommen werden. Wenn wir finden, daß diese Stoffe erfrischend, nervenstärkend usw. wirken, so beruht dies offenbar auf einem ähnlichen Einfluß.

2. Jonon, abgeleitet von dem griechischen Ἴον, Veilchen, ist

```
 H3C     CH3
    \   /
      C
    /   \
H2C       CH — CH = CH — CO — CH3,  d. i. C13H20O.
 |        |
H2C       C — CH3
    \   //
      C
      |
      H
```

Es ist ein Isomeres des in den Veilchenwurzeln, der Wurzel von Iris florentina, als Glykosid vorkommenden Irons und hat, wie dieses den Geruch der Veilchen. Auch dieser Geruch tritt erst auf, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind.

Jonon ist ein Öl vom Siedepunkt 126—128 °.

Zur Darstellung von Jonon wird Citral, das ist der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, mit Aceton, C_3H_6O, bei Gegenwart eines Alkalis kondensiert und dann das so gebildete Pseudojonon durch Schwefelsäure oder Natriumbisulfat umlagert.

Außer den sauerstoffhaltigen kommen auch Stickstoffverbindungen bei den Riechstoffen vor.

Unter den Riechstoffen des Jasminöls waren aufzuführen;

---

[1]) Vgl. G. Komppa, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **36**, 4332 (1903).

Anthranilsäuremethylester und Indol. Die Anthranilsäure ist schon für die Indigodarstellung wichtig geworden, und das Indol führt sich, wie die ebengenannte Säure, auf Indigo zurück. Seine Konstitution ist

```
         H
         C
       /   \
    HC       C ——— C
    |        |     |      =  C8H7N.
    HC       C     C
       \   /   \  /
         C      N
         H      H
```

$$= C_8H_7N.$$

Das Indol entsteht aus vielen Indigoderivaten, aber auch aus Albumin. Es kristallisiert und schmilzt bei 52°. Seine chemische Natur ist die einer sehr schwachen Base, sein Geruch fäkalartig, so daß es nur im Zusammenhange mit anderen Stoffen angenehm wirken kann.

Zu den Anwendungen der Riechstoffe in den gebräuchlichen Formen ist überhaupt zu bemerken, daß eine besondere Kunst darin besteht, richtig zu verdünnen und richtig zu mischen.

Kaum einer dieser Stoffe wirkt in konzentriertem Zustande für sich allein in der gewünschten Weise. Vielmehr kommen die angenehmen Eindrücke, wie zu Anfang hervorgehoben wurde, meistens durch Zusammenwirken mehrerer zustande und nur dann, wenn geringe Mengen eingeatmet werden.

Namenregister.

Achard 628.
Auer v. Welsbach 783.

Balard 154.
Bessemer, Henry 321.
Böttcher 236, 412.
Böttger 290.
Buchner, E. 688.
Buff, Heinrich 123.
Bullier u. H. Moissan 779.
Bunsen, R. W. 167, 747, 770, 782.
Bunte, H. 363.

Cassius 388, 397.
Cavendish 196.
Chancel 289.
Chevreul 502.

Deacon, H. 91, 96, 102, 106, 113.
Dechend, F. v. 179.
Delitzsch, Fr. 417.
Diesbach u. Dippel 463.
Dioskorides 622.
Döbereiner, J. W. 290, 726.
Drehschmidt 742.
Dubrunfaut 669.
Dumas 381.

Engler 768.

Faraday, M. 380.
Fischer, F. 790.

Gay-Lussac 71.
Glover 72.
Gmelin, Chr. 456.
Goethe 329, 330, 459.
Goldschmidt 300.
Gräbe, C. 790.
Gräbe, C., u. Liebermann 838.
Grieß, Peter 828.

Hargreaves 111.
Hildebrandt 164, 166.
Holbein 568.
Hülsen 335.
Hulmboldt, A. v. 622.

Kammerer, v. 290.
Krämer u. Spilker 191.
Krupp, v. 318, 326.

Lamy 349.
Lavoisier, A. L. 218.
Leblanc, Nicolas 113, 117, 126, 147, 156.
Leprince u. Siveke 549.
Liebermann u. C. Gräbe 838.
Liebig, J. v. 142, 193, 374, 629, 688.
Linde 164.
Lintner 724.
Lindsay u. Tollens 682.
Lucretius 288.

Marggraf, A. S. 628.
Mercer, John 564.
Mège-Mouriès 522.
Mitscherlich 827.
Moissan, H., u. Bullier 779.
Monge 218.
Murdock, William 447.

Napoleon III. 522.
Nernst, W. 785.
Nobel 251, 258, 471.
Nöllner 200.

Oddo, G. 42.
Orsat 363.

Pasteur, L. 688, 720.
Pettenkofer, M. v. 387.
Pictet 164.
Plinius 153, 341, 349, 397.
Prevost u. Thomas 564.
Puhl u. Wagner 390.

Quinke, G. 349.

Raffael 441.
Rolland u. Schlössing 127, 128.

Rösing, B. 62, 318.
Roger de la Bastie 399.
Roth 623.

Scheibler, C. 674.
Schiller 697.
Schliemann 328.
Schlösing u. Rolland 127, 128.
Schönbein, von 236.
Schott 349, 400.
Schürer, Christian 386.
— Christoph 455.
Schultz, G. 817.
Schultze 244.
Schwarz, Berthold 218.
Seneca 381.
Seger 422.
Segner 72.
Siemens 325, 367.
— W. 714.
— Martin 325.
Sivecke u. Leprince 549.
Solvay, C. 127, 128, 129.
Soxhlet 616, 654.
Spilker u. Krämer 191.
Strasser, Joseph 381.
Sueton 398.

Tacitus 712.
Thelen 124.
Thomas u. Gilchrist 323.
Thomas u. Prevost 564.
Tiberius 398.
Tilghmann 394.
Tollens u. Lindsay 682.

Unverdorben 828.

Vieweg, W. 827.
Vogel, J. 780.

Wagner u. Puhl 390.
Weldon 100, 130.
Werner, A. von 389.
Wichelhaus, H. 674, 829.
Withney 561.
Wöhler, Fr. 299.

Zeiß, C. 380.
Zierold, G. 827.
Zsigmondy, R. 388.

Sachregister.

Abwässer, Klären durch Tonerdeverbindungen 307, der Sulfitzellulosefabriken, Reinigung 581.
Acetal als Gärungsprodukt 679.
Acetaldehyd als Gärungsprodukt 684.
— s. a. Aldehyd.
Acetate 732.
Aceton, Darst. aus Holz 732; Eig., Überf. in Jodoform 732.
Acetylen, Überf. in Tetrachloräthan 519.
Acetylen, leuchtender Bestandteil des Leuchtgases 745; Eig., Darst. aus Calciumkarbid 778; Explosionsgefahr der Mischungen mit Luft 778; Schweißen von Eisen durch Mischung mit Sauerstoff 786.
Acetylentetrachlorid (Tetrachloräthan), Darst. aus Chloräthyl oder Acetylen 519; Anw. zur Ölextraktion 518; Anw. zur Darst. von Films und Zelluloid 592.
Acetylzellulose 556.
Achat, Zus. 340; Färben 341.
Äther, einfache, gemischte und zusammengesetzte 733.
— s. a. Äthyläther.
Ätherische Öle, Extraktion durch Fette und Öle (enfleurage) 524, 853; Destillation 851.
Äthyläther, Eig., Darst., Anw., 734.
Äthylalkohol, Eig., Darst. 678; Überf. in Äthyläther 734.
Äthylen als leuchtender Bestandteil des Leuchtgases 745.
Äthylenchlorid, aus Chloräthyl 519.
Äthylidenchlorid 519.
Äthylschwefelsäure 735.
Ätzbaryt, Darst. aus Bariumkarbonat oder -nitrat 174; Anw. zum Tränken von Gipsabgüssen 178.
Ätzen von Gläsern 394.
Ätzkalk, Eig., Darst., Anw. 169; Darst. von Mörtel 401.
Ätznatron, Eig., Darst. aus Natriumchlorid beim Leblancprozeß 134; durch Elektrolyse 136; aus Soda durch Kalk 136; Anw. 137.
Ahorn, Gehalt an Saccharose 622; Verarbeitung auf Zucker 627.
Akroleïn, Entst. aus Glyzerin 501.
Alabastergegenstände 175.
Alabasterglas 390.
Alaun, **Ammoniak-**, 301.
— **Chrom-**, 300.
— **Eisen-**, 300.
— **Feder-**, 302.
— **Kali-**, Eig. 300; Vork. 302; Darst. aus Alaunstein 302; aus Ton 303; aus Kryolith 305; aus Bauxit 305; Anw. 306.
— **Natron-**, Eig. 301.
Alaunstein 302; Überf. in Alaun 302.
Albit, Zus., Übergang in Ton 409.
Aldehyd, als Gärungsprodukt 679, 703.
Algen, Darst. von Pottasche aus 155; Darst. von Jod aus 161.
Alizarin, Vork., Trennung von Purpurin 835; Konstit. 839; Darst. aus Anthracen 838; Schmelzkessel 841; Färberei 848.
Alkalischmelze von Sulfosäuren 829.
Alkohol, Eig., Darst. 678; Best. in Branntweinmaischwürzen und Bierwürzen 695; Verw. 709; Überf. in Essigsäure 728; in Äther 733; in Knallquecksilber 212.
Alkoholometer 694, 705.
Alkoholpräparate 733.
Alloxantin, Überf. in Murexid 796.
Aluminate 301; aus Kalk oder Soda und Ton, Kryolith usw. 305.
Aluminium, Eig., Darst. 299; Anw. 300; bei Stahlgüssen 323.
Aluminiumacetat, Darst. aus Tonerde 306.
Aluminiumoxyd 306.
Aluminiumsilikat, Eig., 407; Vork. 408; Entst. aus Feldspat 408.
Aluminiumsprengstoffe 271.

Aluminiumsulfat, Darst. aus Tonerde 306; Anw. 306.
Alundum, Schleifmittel 306.
Amalgam, Kalium-, Entst. bei Elektrolyse von Chlorkalium mit Quecksilberkathode 149; Zinn-, für Spiegel 373.
Ameisensäure als Gärungsprodukt 684.
Amethyst, Zus. 340.
Amidoazobenzol, Darst. aus Anilin 835.
Ammoniak, Eig. 181; Vork. 182; Darst. aus Stickstoff 183; aus Steinkohlen (Gaswasser) 184, 743; aus Harn 189; aus Knochen 190; aus Seeschlick 191; flüssiges 195.
Ammoniakeismaschine 194.
Ammoniaksoda 126.
Ammoniakwasser, Entst. aus Steinkohlen, Verarbeitung 186, 755.
Ammoniumchlorid, Darst. aus Gaswasser 186; Anw. 192.
Ammoniumkarbonat 186, 189, 190.
Ammoniumnitrat, Überf. in Sicherheitssprengstoffe 270.
Ammoniumsulfat, Darst. aus Gaswasser 186; Anw. 193.
Amygdalin, Spaltung durch Emulsin 614, 860.
Amylalkohol als Gärungsprodukt 684.
i-Amylalkohol als Gärungsprodukt 684.
Ananasäther 734.
Anemometer 68.
Anhydrit 174.
Anilin, Darst. aus Nitrobenzol, Eig. 830; Überf. in Farbstoffe 830; in Dimethylanilin 831; in Anilinschwarz 834; in Amidoazobenzol 835.
Anilinblau, Entst. aus Rosanilin 834.
Anilinfarben 830, 834.
Anilinschwarz, Darst. aus Anilin 830, 834.
Anthracen, Darst. aus Steinkohlenteer 801: Eig. 821; Überf. in Alizarin 838.
Anthrachinon, Darst. aus Anthracen 821, 840; Sulfierung, Überf. in Alizarin, Purpurin 840.
Anthrachinonsulfosäure, Darst. 840.
Anthranilsäuremethylester als Bestandteil von Riechstoffen 865.
Anthrazit, Entst. aus Holz 738.
Antichlor in der Papierindustrie 573.
Antimonpentasulfid, Goldschwefel 453.
Apfeläther 734.
Aroma 735.
Arrak, Darst. aus Reis 681.
Arrowroot 596.
Arsenige Säure, Reinigung von Glas 352.
Asphalt aus Braunkohlenteer 490; aus Steinkohlenteer 826.
Aspiratoren der Leuchtgasfabriken 755.
Astrakanit 110.
Atome, Vereinigung zu Molekülen 465.
Atomgewichte 2.
Attenuation 695, 723.
Auslaugekästen für Soda 121.
Autogenes Schneiden 168.
Autogenes Schweißen 168.
Autoklaven 831, 832.
Automobile, Benutzung von Benzin 484; Explosionskammer 485.
Aventurin 387.
Azobenzol, Darst. aus Nitrobenzol 834.
Azofarbstoffe, Darst. 834.

Baku, Tempelruine 470.
Bambusrohr, Gehalt an freier Kieselsäure 340.
Bananen, Gehalt an Saccharose 622.
Barilla 116.
Bariumhyperoxyd, Darst. aus Bariumoxyd 164; Anw. zur Darst. von Sauerstoff 164.
Bariumkarbonat, Anw. zur Darst. von Baryt 174.
Bariumsaccharat 621, Anw. bei Melasseverarbeitung 667.
Bariumsulfat (blanc fixe), Vork., Darst. aus Schwerspat oder Witherit 448.
Baryt, Darst. aus Bariumkarbonat oder -nitrat 164, 174; Anw. zur Verarbeitung von Melasse auf Zucker 667.
Baumöl, Darst. aus Oliven 504.
Baumwolle, Überf. in Schießbaumwolle 236; Eig. 554; Vork. 558; Entkörnung 562; Mercerisation 564.
Baumwollfarbstoffe 845.
Baumwollsamenöl, Darst. 506; Überf. in Seife 529; Jodzahl 550.
Bauxit, Eig., Überf. in Alaun 304; Überf. in Natriumaluminat 305.
Beizen, Anw. von Tonerdeverbindungen in der Färberei 848.
Benzaldehyd, Darst. aus bitteren Mandeln 860.
Benzin, Isolier. aus Naphtha 482; Anw. zum Reinigen von Stoffen 484; zum Treiben von Motoren usw. 484; Lagerung 486.
Benzol als leuchtender Bestandteil des Leuchtgases 745; Darst. aus Steinkohlenteer 801; aus Kokereigasen 808; Eig. 812; Überf. in Nitrobenzol, Anilin 829.
Benzoltheorie 813.

Bergkristall 340.
Berlinerblau, Darst. aus Ferrocyankalium durch Eisensalze 462.
Bergwerk, Entzündung von Gasgemischen 768.
Bernsteinsäure als Gärungsprodukt 684.
Berylliumsilikat (Smaragd) 382, 383.
Bessemerbirne 321; basisches Futter 323.
Beton 405.
Bienenwachs, Zus. 511.
Bierbrauerei 712.
Bieressig, Darst. aus Bier 727.
Bierwürze 717; Kühlschiffe 718; Best. des Alkoholgehalts 723.
Bindheimit, natürl. Bleiantimoniat 450.
Birke, Gehalt an Saccharose 622.
Bittermandelöl, Darst. 860.
Blättchenpulver 247.
Blanc fixe (Bariumsulfat), Vork., Darst. 448.
Blei, Überf. in Bleiweiß 442.
Bleiacetat, basisches, Entst. bei Darst. von Bleiweiß 444.
Bleiantimoniat, gelbe Farbe, Darst. aus Brechweinstein und Bleinitrat 450.
Bleichen von Papierzeug 572.
Bleichflüssigkeiten 104.
Bleichromat, Darst. aus Kaliumbichromat 450.
Bleigläser 378.
Bleikammern 62.
Bleiweiß, Eig., Darst. aus Blei 442.
Blumen, Extraktion der Riechstoffe durch Fette und Öle (enfleurage) 524, 853; Destillation der Riechstoffe 851.
Blutlaugensalz, Eig., Darst. 462.
Bogheadkohle, Destillation 489.
Bohnerz für Eisen 315.
Bologneser Flaschen 355.
Bomben, Stahl-, für Kohlensäure 173.
Borneol, Vork., Konstit. 859.
Borosilikatflint 380.
Branntwein 680; aus glukosereichen Früchten 697.
Brauneisenstein für Eisen 315.
Braunit, Eig., Anw. zur Darst. von Chlor 95.
Braunkohle, Destillation bituminöser 489; Entst. aus Holz, Übergang in Steinkohle 736.
Braunstein, Eig. 95; Anw. zur Darst. von Chlor 97; Regeneration 99; Anw. für Sicherheitszündhölzer 297; zum Reinigen von Glas 351.
Brausteuer 724.
Brechweinstein, Überf. in Bleiantimoniat, gelbe Farbe 450.
Brenner, Acetylen- 780; Bunsen- 782.
Brillengläser 379.
Brom, Eig., Darst. aus Endlaugen der Kaliwerke 158.
Buchdruckerschwärze, Darst. aus Ruß 824.
Bunsenbrenner 782.
Butter, Zus. 512; als Nahrungsmittel 521.
— Kunst-, Darst. aus Oleomargarine und Milch 523.
Buttersäure als Gärungsprodukt 684.
Butylalkohol als Gärungsprodukt 684.
i-Butylalkohol als Gärungsprodukt 684.
i-Butylenglykol als Gärungsprodukt 684.
Butyrin, Entst. aus Buttersäure durch Glyzerin 495; Verseifungszahl 549.

Calcarone 32.
Calciumaluminat, Enst. aus Kalk und Disthen 402.
Calciumhydroxyd (Ätzkalk), Eig., Darst. 169; Anw. 171.
Calciumkarbid, Darst. aus Kalk und Kohle; Überf. in Acetylen 779; in Cyanamidcalcium 184.
Calciumkarbonat, Eig., Vork., Überf. in Ätzkalk und Kohlensäure 169.
Calciumoxyd, Eig. 168; Darst. aus Calciumkarbonat 170.
Calciumphosphat, saures, Darst. aus Knochenasche oder Phosphoriten 281.
Calciumsaccharate 621.
Calciumsilikat, Entst. aus Kalk und Disthen 402.
Calciumsulfat, Eig. 174.
Calcium-Verbindungen 168.
— s. a. Gips.
Caliche 201.
Camphen 857.
Cellit 592.
Cereisenzünder 768.
Ceresin, Isol aus Erdwachs 492.
Ceroxyd, Darst. aus Monazitsand, Anw. für Gasglühlicht 783, 785.
Cetylalkohol 497, 511.
Chalcedon, Zus. 340.
Cheddit, Zus., Darst. aus Kaliumchlorat, Nitronaphthalin, Dinitrotoluol, Rizinusöl 268.
Chinolinfarbstoffe 797.
Chlor, Eig. 89; Darst. 91; Anw. 105; Darst. aus Chlorkalium durch Elektrolyse 148; Anw. zum Bleichen von Papierzeug 105, 572.
Chlorat, Darst. 106.
Chloratsprengstoffe 268.
Chlorkalium, Eig., Darst. aus Karnallit 143; Darst. aus Sylvin 145; Überf. in Kaliumkarbonat 147; in Chlor und

Kali durch Elektrolyse 148; Isol. aus Seewasser 154.
Chlorkalk, Eig. 102; Darst. 104; Anw. 105; Bleichen von Papierzeug 105.
Chlorkohlenstoff zur Ölextraktion 515.
Chlornatrium, Eig. 6; Vork., Gew. 9; Überf. in Salzsäure 80; in Glaubersalz 110; in Soda 117, 126; in Ätznatron 136.
Chlorwasserstoff, Darst. aus Chlornatrium 80.
Chromgrün 454.
Chromograph für Explosivstoff 273.
Chromoxydhydrat (Chromgrün), Darst. aus Kaliumbichromat und Borsäure 454.
Chrysanilin in der Fuchsinschmelze 834.
Cottonöl 506.
Cumol, Darst. aus Steinkohlenteer 812.
Cyan-Verbindungen, Darst. aus Rübenschlempe 156; in Gasreinigungsmasse 760.
Cyanamidcalcium, Entst. aus Calciumkarbid und Stickstoff oder aus Calciumoxyd, Kohle und Stickstoff 184.
Cyanbarium, Entst. aus Stickstoff, Kohlenstoff, Baryt 183.
Cyankalium, Darst. aus Pottasche durch organische stickstoffhaltige Stoffe; Anw. zur Darst. von Gold 337.
Cymol, Eig. 858.

Dampfdruck des Wassers, Beziehung zum Siedepunkt 691.
Deaconprozeß 91.
Deckkläre für Zucker 659.
Decktisch für Zucker 659.
Denaturierung von Spiritus 711.
Dephlegmatoren 699, 811.
Desintegratoren 283.
Destillation, fraktionierte, mit Wasserdampf, zur Trennung fester Fettsäuren 536; alkoholischer Flüssigkeiten, Kolonnenapparate 697; von Riechstoffen 851.
— trockene, von Steinkohle 742.
Dextrin, Eig. 609; Darst. aus Stärke durch Rosten, Diastase und Säuren 611.
Dextrose, Eig., Darst. aus Stärke 612.
Diamant 384.
Diaphragmen für Elektrolyse 152.
Diastase, Eig. 685; Entst. 685; Überf. von Stärke in Dextrin und Maltose 685.
Diazobenzolchlorid, Darst. aus Anilin 835.
Dibutyrin, Konstit. 495.
Dicksaft, Zucker- 645.
Didym, Reinigung von Glas 352.
Diffusionsbatterie 638.
Diffusionsverfahren für Rübenzucker 634.
Dicalciumaluminat, Entst. aus Ton durch Kalk 402.
Dicalciumsilikat, Entst. aus Ton durch Kalk 402.
Dimethylanilin, Entst. aus Anilin 831; Überf. in Kristallviolett 834; in Malachitgrün 834.
Dinitrochlorhydrin, Anw. für Sprengzwecke 258.
Dinitroglyzerin, Darst., Anw. 258.
Dinitrotoluol, Darst. für Trinitrotoluol 268.
Disthen, Überf. in Calciumsilikat und -aluminat durch Kalk 402.
Dochte, Verh. von Erdöl 469; Bedeutung für Kerzen 543.
Döbereiners Feuerzeug 290, 726.
Drehofen für Soda 119; für Zement 404.
Drehscheibe 417.
Druckerschwärze, Darst. aus Ruß 824.
Druckkessel 831.
Druckpapier 577.
Dünger, Kunst-, Anw. von Ammonsulfat 193.
Dünnsaft, Zucker-, 645.
Dynamit, Darst. aus Nitroglyzerin durch Kieselgur (Infusorienerde) 259; Patronen 260.

Eau de Javel 104.
Edelsteine, künstl., aus Glasschmelzen 381.
Egreniermaschine, für Baumwolle 562.
Eier, Hühner-, Alterbestimmung 8.
Eis, Darst. mit Ammoniak 194.
Eisen, Guß-, Zus. 309.
— Roh-, Eig., Zus. 309; Darst. 315.
— Schmiede-, Zus., Eig. 312; Darst. 322.
— Spiegel-, Zus. 311.
— Stahl 313.
Eisenbahnschwellen, Tränkung mit Schwerölen 824.
Eisenbahnwagen, Beleuchtung mit Gemisch von Acetylen und Fettgas 782.
Eisenkarbid im Erdinneren 475.
Eisenkarbonat für Eisen 415.
Eisenportlandzement, Darst. aus Hochofenschlacke 405.
Eisenvitriol, Eig., Darst. 327; Anw. 328.
Eisglas 394.
Eismaschine, Ammoniak-, 194.
Elaidinsäure 548.
Elektrische Lampen, Glühfäden aus Zelluloseestern 557.
Elektrischer Ofen für Phosphor 285.

Elektrolyse von Chlorkalium 148; mit Quecksilber-Kathode 150; mit Diaphragmen 152.
Elektrostahl 316.
Elfenbein, Nachahmung 592.
Elution, Verarbeitung von Melasse auf Zucker 665.
Emailglas 385.
Emulsin, Spaltung von Amygdalin 614, 860; von Koniferin 862.
Endlaugen der Kaliwerke, Verarbeitung auf Brom 159; auf Jod aus Seewasser 161.
Enfleurage 524, 853.
Enkaustische Malerei 525.
Entfuselungsmittel 703.
Entglasung 355.
Entkörnungsmaschine für Baumwolle 562.
Enzyme, Verseifung von Fetten und Ölen 538; im Lab 618; Umw. von Kohlenhydraten in Alkohol 683.
Erdgas 468, 474.
Erdnußöl 506.
Erdöl 468; Vork. 469; kaukasisches 469; pennsylvanisches usw. 474; Förderlöffel 474; Bildung 475; Zus. 476; Raffination 479; Produktion 488.
Erdwachs 468; Isol. von festen Paraffinen, Ceresin 492.
Erle, Darst. von Kohle für Schwarzpulver 219.
Espartogras, Verarbeitung auf Zellulose 580.
Essig, Darst. aus Wein, Bier usw. 725.
Essigäther, Darst. aus Alkohol, Natriumacetat und Schwefelsäure 735.
Essigsäure als Gärungsprodukt 584; Eig., Darst. aus Alkohol 725; aus Holz 728.
Eugenol aus Nelkenöl; Überf. in i-Eugenol und Vanillin 859.
Exhaustoren der Leuchtgasfabriken 755.
Explosionsgefahr der Mischungen von Luft mit Leuchtgas 766; mit Acetylen 778.
Explosionskammer des Automobils 485.
Explosivstoffe 209; Chromograph 273.
Extrakt bei Bierbereitung 719, 723.
Extraktionsapparat für Öle durch Schwefelkohlenstoff usw. 515.
Extraktivstoffe bei Bierbereitung 712.

Fadenprobe bei Verdampfung von Zuckersäften 649.
Färben mit organischen Farbstoffen 845; von künstl. Seide 847; mit Alizarin 848; mit Indigo 848. Beizen mit Tonerdeverbindungen 848.
Farblacke, Darst. mit Alaun oder anderen Tonerdeverbindungen 301.
Farbmalz 717.
Farbstoffe für Glasmalerei 390.
— mineralische 441.
— — blaue 455.
— — braune 453.
— — gelbe 449.
— — grüne 453.
— — rote 451.
— — schwarze 464.
— — weiße 442
— organische 795; Bedeutung der Isomerie 816; Darst. aus Anilin usw. 830; Anw. 835.
Farin, Herst. 658.
Faulbaum, Darst. von Kohle für Schwarzpulver 219.
Fayence 437.
Fehlingsche Lösung, Herst., Anw. zur Best. von Glukose 613.
Feinsprit, Herst. 700.
Feldspat, Überf. in Aluminiumsilikat (Ton) 408.
Fensterglas 368.
Fermente, Einw. auf Glukoside 614.
Ferrocyankalium, Eig., Darst., Anw., Überf. in Berlinerblau 462.
Ferromangan 311.
Fette, Konst. 495; Eig. 497; Vork. 501; Gewinnung 514; Reinigung 519; Verw. 521, 524; Verseifung durch Ätzalkalien 527; durch Schwefelsäure 534; durch Kalk oder Magnesia 533; durch Wasserdampf 537; durch Enzyme 538; Verseifungs- und Jodzahl 549.
Fettgas, Entst. aus Petroleumrückständen 774; aus fetten Ölen 775; für Eisenbahnwagen 774.
Fettsäuren, Glyzeride 405; Eig. 531; Trennung fester von flüssigen 540; Destillation 537; Überf. in Kerzen 543.
Feuer, Erzeugung 288.
Feuervergoldung von Porzellan 426.
Feuerzeug 289; Döbereiners 290.
Films 592.
Filterpresse für Kaolin usw. 415; für Zucker 642.
Filtrierpapier 587; Überf. in Pergamentpapier 587.
Firniß 499.
Fixieren von Farben 525.
Flachs, Darst. von Zellulose 561.
Fleckwasser 105.

Fleurs de Garance, Darst. aus Krappwurzeln 837.
Flintglas 3S0.
Flugstaubkammern von Rösing 62, 318, 404.
Fluorwasserstoff (Flußsäure), Darst. aus Fluorcalcium 89; Ätzen von Gläsern 394; Anw. zum Entkieseln von Rohr 89.
Förderlöffel für Erdöl 474
Formaldehyd 732.
Fornelli 33.
Fruchtäther 734.
Fuchsin, Darst. aus Anilin und Toluidin 830.
Füllmaschine für Dynamitpatronen 260.
Füllmasse, Zucker-, 650.
Fumarolen 31.
Furfurol 523; als Gärungsprodukt 684.
Fuselöle, Zus. 702; Entfuselungsmittel 703.

Gärapparat 721.
Gärung von Kohlenhydraten 614; Alkohol-, 682; der Bierwürze 720; Ober- und Untergärung 721.
Gärungsprodukte von Kohlenhydraten 684.
Galambutter 510.
Gallacetophenon, Darst. aus Pyrogallol 797.
Ganzzeug 570.
Garancine, Darst. aus Krappwurzeln 837.
Gas s. Fettgas, Generatorgas, Heizgas, Leuchtgas, Ölgas, Wassergas.
Gasanalyse 363, 793.
Gasbehälter der Leuchtgasfabriken 765.
Gasfeuerung 356.
Gasglühlicht 782; Anw. von Thor- und Ceroxyd 783; Brenner 783.
Gaskohle 748.
Gasolinlampe 483.
Gasometer 764.
Gasregulator 764.
Gasretorten 749.
Gasuhr für Leuchtgas 761, 763.
Gaswage 772.
Gaswasser, Darst. von Ammoniak 186; Darst. aus Steinkohle 743; Zus. 744.
Gay-Lussac-Turm 70.
Gelatinedynamit, Darst. aus Nitroglyzerin durch Kollodiumwolle 261.
Generatorgas, Darst. 358, 790; Ofen 359, 791; Zus. 362, 791.
Gerben von Häuten durch Tonerdeverbindungen 307.
Gerste, Überf. in Malz 686.; Anw. zur Bierbereitung 713.
Getreide für Bierbereitung 712.
Gießtisch für Spiegelglas 372.
Gips, Eig. 174; Brennofen 176; Abgüsse 177.
Glanzkobalt 456.
Glanzpapier 586,
Glas, Geschichte 345; Eig. 346; Darst. 349; Hafen 364; Wannenofen 365; Läutern 366; Hohl- 366; Röhren 367; Fenster- 368; Spiegel- 372; Blei- 378; optisches 379; Kron- 380; Straß- 381; Milch- 385; Iris- 393; Ätzung, Graduierung, Mattierung 394; Hartglas- 397; Verband- 400.
Glasgalle 366.
Glaskopf für Eisen 315.
Glasmalerei 391.
Glasperlen 392.
Glastränen 355.
Glasur für Porzellan 419.
Glauberit 110.
Glaubersalz, Eig. 109; Vork. 110; Darstellung aus Seewasser 110; aus Chlornatrium und Schwefeldioxyd (Hargeaves 111; aus Chlornatrium durch Schwefelsäure 81; Anw. 113.
Glocken-Verfahren 153.
Glover-Turm 72.
Glühfäden für elektrische Lampen aus Zelluloseestern 557.
Glühlicht 782; Anw. von Thor- und Ceroxyd 783; Brenner 783.
Glühstrümpfe 783.
Glukase (Enzym) für Spiritusfabriken 683.
Glukosazon, Darstellung aus Glukose durch Phenylhydrazin 614.
Glukose, Eig. Darst. aus Stärke 612; Verh. gegen Kupferlösung (Fehling) 613; Verw. 617, 689.
Glukoside 614; Verh. gegen Fermente 614.
Glyzeride, Konst. 495.
Glyzerin, Überf. in Propenylnitrat (Nitroglyzerin) 254; Überf. in Butyrin durch Buttersäure 495; in Akroleïn 501; aus Unterlauge der Seifenfabrikation 548; Eig., Vork. 550; Darst. 551; Gärungsprodukt 684.
Gold, Eig. 328, Vork. 331; Darst. durch Schlämmen, Amalgamation 336; durch Extraktion mit Cyankalium 337.
Goldpurpur für künstl. Rubin und Topas 382.
Goldschwefel, rote Farbe, Darst. 453.
Gradierwerk 22.
Graduieren von Gläsern 394.
Graphit als schwarze Farbe 464.
— Retorten-, 752.

Haderpapier 588.
Hämatin (Glas) 387.
Hämatoxylin 835.
Härte des Wassers, Bestimmung 715.
Häute, Gerbung durch Alaun 307.
Hafen für Glas 364.
Halbzeug 570.
Halfa, Verarbeitung auf Zellulose 581.
Hanf, Überf. in Zellulose 561.
Hanföl 497, 507.
Hargeavesprozeß 111.
Harn, Verarbeitung auf Ammoniak 189.
Harnsäure, Überf. in Murexid 796.
Hartglas 397.
Harz, Überf. in Seife 529; Überf. in Pikrinsäure 797.
Harzseife 529; zu Papierleimung 573.
Hausmannit, Eig., Anw. für Darst. von Chlor 95.
Hefe 687; Preßsaft 689; Ober- und Unter-, für Bierwürze 721, 722.
Heizgas, Darst. aus Koks und Wasserdampf (Wassergas) 788.
Heliotropin, Darst. aus Spiraeablüten 860; aus Safrol 861.
Henzedämpfer für Kartoffeln 693.
Heptylalkohol als Gärungsprodukt 684.
Hexadecylalkohol 497.
Hexylalkohol als Gärungsprodukt 684.
Hirschhorngeist 196.
Hirschhornsalz 196.
Hochofen 316; Darst. von Eisenportlandzement aus Schlacke 405.
Hohlglas 366.
Holländer 571.
Holz, Überf. in Zellulosenitrat 235; Schneidwerkzeug für Zündhölzer 292; Überf. in Zellulose 578; Darst. von Essigsäure, Holzgeist, Aceton usw. durch Destillation 730; Tränkung mit Schwerölen 825; Schutz gegen Feuer durch Wasserglas 344; Übergang in Steinkohle 737
Holzessig, Darst. aus Holz 730.
Holzgeist, Darst. aus Holz 732.
Holzkohle, Anw. zur Reinigung von Sprit 728.
Holzschleifmaschine 575.
Holzschleifstoff 575.
Homologe Alkohole 615.
Homologe Reihen 467.
Hopfen für Bierbereitung 713.
Hopfenmehl 714.
Hopfenöl 714.
Hopfenseiher 718.
Hutzucker 655.
Hydrozellulose 555.

Illipeöl 510.
Indigkarmin, Darst. aus Indigo durch Schwefelsäure 842.
Indigo, Konst., Eig. 841; Küpe 842; Löslichmachung durch Schwefelsäure 842; Vork. und Gewinnung des natürlichen aus Indigoferaarten oder Waid 842; Darst. aus Naphthalin 845; Färberei, Druckerei 849.
Indigweiß, Darst. aus Indigo 842.
Indol 865.
Infusorienerde zur Darst. von Dynamit 259.
Inulin 683.
Invertase (Enzym) für Spiritusfabriken 683.
Invertzucker aus Saccharose 620.
Irisgläser 393.
Isomerie der Xylole, Bedeutung für die Farbenindustrie 816.

Jasminöl, Zus. 853.
Jaspis, Zus. 340.
Jod, Eig., Vork., Darst. aus Tang. Algen 160; Anw. 163; Jodzahl für Fette und Öle 549.
Jodoform, Entst. aus Aceton 732.
Jodzahl für Fette und Öle 549.
Jonon, Darst. aus Citral 864.
Jungfernöl aus Oliven 504.
Jute 559.

Kainit, Eig., Isolier. 142; Überf. in Kaliumsulfat 146.
Kakaobutter 510.
Kalisalze 140.
Kaliumbichromat, Überf. in Bleichromat (gelbe Farbe) 450; in Chromoxydhydrat (Chromgrün) 454.
Kaliumborat, Anw. zur Tränkung von Gipsabgüssen 179.
Kaliumchlorat, Eig. 105; Darst. 106, 153; Anw. 108; Überf. in Sprengstoffe 268.
Kaliumhydroxyd (Kali, Ätzkali), Entst. aus Chlorkalium durch Elektrolyse 148.
Kaliumhypochlorit (Eau de Javel) 104.
Kaliumkarbonat s. Pottasche.
Kaliumperchlorat für Sprengstoffe 269.
Kaliumsulfat, Eig., Darst. aus Kainit oder Schönit 146.
Kaliwerke, Endlaugen, Verarbeitung auf Brom 169.
Kalk, Darst. aus Calciumkarbonat 170; -Ofen 172; Anw. als Zuschlag bei Stahlbereitung in der Bessemerbirne 323; für Mörtel und Zement 401; Überf. in Calciumkarbid 779; Leuchten in der Knallgasflamme 786.
Kalkhydrosilikat 402.
Kalkofen 172
Kalksaccharate 621; Herst. aus Melasse 665.

Kalksandstein, Darst. aus Kalk und Sand mit folgender Dampfbehandlung 402.
Kalkspat, Eig. 170; im Polarisationsapparat 610.
Kalkstein, Eig., Anw. 170; Überf. in Portlandzement 404.
Kalzinieren von Soda 114.
Kalzinierpfanne für Salzsäure 82.
Kalzinierraum für Salzsäure 82.
Kampfer, Borneo-(Borneol), Zus., Vork. 859; Überf. in Japankampfer 863.
-- Japan-. Zus., Eig., Entst. aus Pinen 863; Anw. zur Darst. von Zelluloid 592.
— künstlicher, Pinenchlorhydrat 855.
Kampferersatzmittel 592.
Kamphen, Vork. im Kampferöl 857.
Kamphilen 858, 864.
Kanarin, Darst. aus Rhodankalium 797.
Kandis, Herst. in Töpfen 661; durch Kristallisation in Bewegung 663.
Kaolin, Überf. in Permutit 307; Überf. in Dicalciumsilikat und -aluminat durch Kalk 402; Eig. 407; Vork. 408; Überf. in Porzellan 411; Schlämmerei 414; Filterpresse 415; Überf. in Ultramarin 459.
Kapillaritätskonstanten 498.
Kaprinsäure als Gärungsprodukt 684.
Kapronsäure als Gärungsprodukt 684.
Kaprylsäure als Gärungsprodukt 684.
Kapseln für Porzellan 419.
Karamel, Darst. aus Glukose 612.
Karbid (s. Calciumkarbid).
Karbolöl 805.
Karbolsäure, Darst. aus Steinkohlenteer 818; Eig. 818.
Karnallit, Eig., Isolierung 141; Überf. in Chlorkalium 143; Darst. aus Seewasser 154.
Karneol, Zus. 340.
Kartoffeln, Verarbeitung auf Stärke 595; Gehalt an Stärkemehl 597; Überf. in Alkohol 692; Dämpfapparat 693; süße, Gehalt an Saccharose 622.
Kartoffelstärke, Eig., Darst. 594.
Keimapparat für Gerstenmalz 687.
Kekulésche Benzoltheorie 813.
Kelp, Darst. aus Algen oder Tang 156.
Kerzen aus festen Fettsäuren, Stearinsäure, Palmitinsäure 543; Formen 544; Gießmaschine 545; aus Paraffinen 494; Hefner- 771.
Kieselgur zur Darst. von Dynamit 259; neben Holzmehl zur Zuckerraffination 654.
Kieselsäure, Eig, Vork. 338.
Kieserit 142.
Klärsel, Deck-, Anw. bei Raffination von Zucker 658.
Kleber, Darst. aus Weizen 602; in Reis 606.
Knallgas, Leuchten von Kalk und Magnesia in der Flamme 786.
Knallquecksilber, Eig. 210; Darst. aus Alkohol, Salpetersäure und Quecksilber 212.
Knallsalz 213.
Knetmaschine 245.
Knipsmaschinen zur Herst. von Würfelzucker 660.
Knochen, Verarbeitung auf Ammoniak, Tieröl 190; auf Phosphor und Superphosphat 281.
Knochenkohle zur Klärung von Zuckersäften 625, 643
Knotenfänger 573.
Kobaltblau, Vork., Darst. aus Tonerde durch Kobaltoxydul 456.
Kobalterze 455.
Kobaltgrün, Darst. aus Zinkoxyd durch Kobaltoxyde 455.
Kobaltoxydul für blaue Gläser 456.
Kognak, Darst. aus Wein 682, 697.
Kohle, Darst. aus weichen Hölzern (Faulbaum, Erle) für Schwarzpulver 219; Förderung 741; Überf. in Calciumkarbid durch Kalk 779; in Wassergas 788.
— s. a. Braunkohle, Steinkohle.
Kohlenhydrate 554, 683.
Kohlenoxyd bei Gasfeuerungen 358.
Kohlensäure, Darst. aus Calciumkarbonat 172; aus Magnesiumkarbonat 172; flüssige 173; für Bierbrauereien 723.
Kohlenstoffverbindungen 465.
Kohlenwasserstoffe 466; homologe 467; gesättigte und ungesättigte 467; im Erdöl 468; im Braunkohlenteer 489; im Steinkohlenteer 744.
Kokerei mit Nebenbetrieb auf Benzol usw. 798; 808.
Kokosnußöl, Darst. aus Samen von Cocos nucifera 509; Überf. in Seife 529.
Koks aus Steinkohle, Zus. 745; Überf. in Wassergas 788; in Generatorgas 792.
Kollodium, Darst. aus Zellulose 246; Überf. in Kunstseide 591.
Kollodiumwolle 235; Darst. 241; Überf. in Gelatinedynamit durch Nitroglyzerin 261; Überf. in Films und Zelluloid 592.
Kolonnenapparate für Spiritusfabriken 697; für Steinkohlenteerdestillation 810.
Kolophonium, Überf. in Seife 529.
Kondensatoren der Gasfabriken 753 der Zuckerfabriken 646.

Koniferin, Überf. in Vanillin 862.
Kontaktapparat 58.
Kontaktmassen 56.
Korund, natürl., Zus. 383; Entst. beim Schweißen von Eisen nach Goldschmidt (Thermitverf.) 300.
Krapp, Pflanze 835; Bau 836; Extrakt 837.
Krappblumen, Darst. aus Krappwurzeln 837.
Kreide, Eig., Anw. 170.
Kreosotöle 490.
Kresole aus Steinkohlenteer 819.
Kristallisation in Bewegung für Zucker 663.
Kristallviolett, Darst. aus Dimethylanilin 834.
Kronglas 380.
Kryolith, Eig., Vork., Überf. in Alaun, Natriumaluminat 304.
Kühlschiffe für Bierbereitung 718.
Kürbis, Gehalt an Saccharose 622.
Kumys, Darst. aus Milchzucker oder Milch 618, 694.
Kunstbutter 522.
Kunstseide 556.
Kunstwolle 555.
Kupferacetat, Grünspan 454.
Kupferlösung, Fehlingsche, Herst., Anw. zur Best. von Glukose 613; Verh. zu Saccharose 619.
Kupferoxydammoniaklösung, zur Lösung von Zellulose 557.

Lab, Einw. auf Milch 618.
Lacke, Farb.-, Darst. mit Tonerdeverbindungen 301, 839.
Lävulose 612, 617.
Lagerung von Benzin, gefahrlose 486.
Laktose (Milchzucker), Eig., Darst. aus Milch 617; Verarbeitung auf Kumys 694.
Lampe, Gasolin-, 483.
— — elektrische, Glühfäden aus Zelluloseestern 557; Nernst- 785.
Landwirtschaft, Anw. von Kainit, Schönit 146; Ammoniumsulfat 193.
Lanolin, Darst. aus Wollschweiß 157, 512.
Lasurstein (Lapis Lazuli), Vork. 458.
Lavatöl, Darst. aus Oliven 504.
Leblancprozeß für Soda 117; für Pottasche 147.
Leichtöle aus Steinkohlenteer 802, 805.
Leimen von Papier 573.
Leinöl 497, 507; Anw. für Buchdruckerschwärze 525; Überf. in Seife 529.
Leuchtgas, Geschichte 747; Darst. aus Steinkohle 743, 748; Zusammensetzung 745, 761; leuchtende Bestandteile 745; Fabrikanlage 749; Ofen mit Retorten 751; Kondensatoren für den Teer 753; Skrubber 754; Pumpen 756; Reinigungsmasse 757; Schieberventil 759; Gassammler 765; Gasuhr 763; Explosionsgefahr der Mischungen mit Luft 766; Unters. 769; Photometer 771; Wage 772; Preßgas 784.
Leuchtkraft von Wallrat, Wachs, Stearinsäure, Talg 547; von Leuchtgas, Best. der verschiedenen Leuchtstoffe 770.
Leuchtöle 477, 482.
Leuchtstoffe, Erdöle 468; Solaröl aus Braunkohlenteer 488; Paraffine 488; Kerzen aus Stearinsäure, Palmitinsäure 543; Leuchtgas aus Steinkohlen 743; Naturgas 773; Öl- und Fettgas 774; Acetylen 778.
Ligroin, Isolier. aus Naphtha 482, 486; Lampen 483.
Linalool 858.
Linolsäure, Eig., Glyzerid 507.
Lipase (Enzym) für Spiritusfabr. 683.
Lithotrit 232.
Luft, flüssige, Anw. zur Darst. von Sauerstoff 164; Überf. in Ammoniak, Cyanverbindungen 183; in Stickstoffoxyde 196.
Lumpen, leinene, zur Herst. von Papierzeug 569; Kocher 570.
Lupulin (Hopfenmehl), Anw. zur Bierbereitung 714.
Lutidin, Darst. aus Steinkohlenteer 807.

Magnesia als Futter für Bessemerbirnen 321, 323; Leuchten in der Knallgasflamme 786.
Magnesiumbromid, Überf. in Brom 159.
Magnesiumkarbonat zur Darst. von Kohlensäure 172.
Magneteisenstein für Eisen 314.
Maischapparat, Zucker- 651.
Maischbottich für Spritfabr. 692.
Maische aus Getreide oder Kartoffelstärke und Gerstenmalz 692; Branntwein-, Best. des Alkoholgehalts 695.
Maisöl 506.
Maisstärke, Darst. 606.
Majolika 437.
Malachit, grüne Mineralfarbe, basisches Kupferkarbonat 453.
Malachitgrün, Darst. aus Dimethylanilin 834.
Malerei für Porzellan 423; Fixieren durch trocknende Öle 525; enkaustische 525.
Maltose, Darst. aus Stärke 618, 689.

Malz, Darst. aus Gerste für Alkohol 686; für Bier 715; Grün- 715; Farb- 717; pneumatische Mälzerei 686.
Malzdarren 716.
Mandeln, bittere, für Bittermandelöl 860.
Mandelöl 505.
Manganit, Eig., Anw. zur Darst. von Chlor 96.
Mannit als Gärungsprodukt 684.
Marbel für Gläser 366.
Margarine, Darst. aus Oleomargarin und Milch 523.
Marmor, Eig. 169.
Maschinen für Farbendruck 848.
Maschinenöl 487.
Masut 473.
Mattieren von Gläsern 394.
Mazeration 634.
Meerwasser, Zus. 10; Isolier. von Chlornatrium (Kochsalz) 11; von Chlorkalium 154.
Melasse 664; Verarbeitung auf Zucker durch Kalk 665; durch Baryt und Strontian 667; durch Osmose 668; Verarbeitung auf Rum 675.
Melonen, Gehalt an Saccharose 622.
Mercerisieren von Baumwolle 564.
Methan 466; im Naturgas 470; Entst. aus Zellulose 738; bei Grubenbränden 739.
Methylalkohol, Darst. aus Holz, Eig., Überf. in Formaldehyd 732.
Methylketol für Holzschliff 589.
Methylnaphthalin, Darst. aus Steinkohlenteer 820.
Milch, Einw. von Lab 618; Verarbeitung auf Kumys 618.
Milchglas 385.
Milchzucker (Laktose), Eig. 617; Darst. aus Milch 618; Verarbeitung auf Kumys 694.
Milchsäure als Gärungsprodukt 615, 684.
Mille-fiori-Gläser 393.
Mörtel, Luft-, aus Ätzkalk u. Sand 401.
Mohnöl 497, 507.
Molekül 465.
Molken 618.
Monazit, Überf. in Thor- und Ceroxyd 783.
Mosaik 389.
Motoren, Anw. von Benzin 484; von Kraftgasen 787.
Motzen für Gläser 366.
Muffelofen 425.
Murexid, Darst. aus Alloxantin 796.
Muskatbutter 508.
Mykoderma aceti, Überf. von Alkohol in Essigsäure 726.
Myricawachs, spez. Gew. 499.
Myricin aus Bienenwachs 511.
Nachlauf bei Spiritusfabrikation 700.
Nahrungsmittel, Öle und Fette 521; Glyzerin 552.
Naphtha, Zus. 476; Darst. aus Erdöl 476; Zerlegung in Petroleumäther, Benzin, Ligroin, Putzöl 47; Solvent- 817.
Naphthagebiet 473.
Naphthalin, leuchtender Bestandteil des Leuchtgases 745; Darst. aus Steinkohlenteer 801; Eig. 819; Überf. in Phthalsäure und Indigo 845.
Naphthalinsulfosäuren, Überf. in Naphtholderivate durch Alkalischmelze 829.
Naphthol, Darst. aus Naphthalinsulfosäure 829.
Naphthylamin, Darst., Überf. in Farbstoffe 830.
Natriumaluminat, Darst. aus Kryolith oder Bauxit 305; Überf. in Tonerde 306.
Natriumbikarbonat, Eig., Darst. aus Natriumchlorid 126.
Natriumbisulfat, Darst. aus Chlornatrium durch Schwefelsäure 81.
Natriumchlorit s. Chlornatrium.
Natriumhydroxyd, Eig., Darst. aus Natriumchlorid bei Leblancprozeß 134; durch Elektrolyse 136; aus Soda durch Kalk 136; Anw. 137.
Natriumhyperoxyd, Eig., Darst. aus Wasserstoffhyperoxyd oder Natrium 137.
Natriumhypochlorid, Darst. 104.
Natriumhyposulfit, Anw. in der Photographie 53; bei Herst. von Papierzeug 572.
Natriumjodat 163.
Natriumkarbonat, Eig. 114; Vork. 115; Darst. aus Pflanzenasche 116; aus Chlornatrium nach Leblanc 117; Darst. von Ammoniaksoda 126; Anw. 133.
Natriumnitrat, Eig. 199; Vork. 200; Gew., Anw. 200.
Natriumsulfat, Eig. 109; Vork. 110; Darst. 81, 110; Anw. 113.
Natriumsulfit, Darst. 112; Anw. bei Herst. von Papierzeug 572.
Naturgas 474, 773.
Nernstlampe 785.
Neroliöl 854.
Nesselfasern, Überf. in Zellulose 561.
Nichtzuckerstoffe in der Zuckerfabrikation 630, 643.
Nitrate 197.
Nitrite 197.
Nitrobenzol, Darst. aus Benzol, Eig. 829; Überf. in Anilin 830; Anw. zu Parfümeriezwecken 829.

Nitroglyzerin, Eig. 251; Darst. aus Glyzerin 254; Überf. in Dynamit 259; in Gelatinedynamit 261.
Nitrozellulose, Darst. aus Baumwolle 235; aus Holz 244; Überf. in Zelluloid 591; Gelatinierung 245.
Normallicht 770.
Nutschbatterie 656.

Obergärung von Bierwürze 721.
Ocker, gelber 449.
— grüner 453.
— roter 451.
Ölbaum, Darst. von Jungfernöl, Olivenöl, Tournantölen, Sulfuröl 503.
Öle, Konst. 495; Eig. 497; Vork. 501; Gewinnung 505; Extraktion durch Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Benzin515; Reinigung 519; Verseifung 521; Verseifungszahl 549; Jodzahl 549.
— ätherische, Extraktion durch Fette und Öle (enfleurage) 524, 853.
— Schmier- 477, 487, 490; Anw. 524.
— trocknende, Anw. zum Fixieren von Farben 499, 525.
Ölfarben 499; Fixieren durch trocknende Öle 525.
Ölgas, Darst. aus Petroleumrückständen, Paraffinölen, fetten Ölen 774.
Ölpalme 508.
Ölpressen 504, 514.
Ölsäure, Glyzeride 503; Trennung von Stearinsäure, Palmitinsäure 540; Überf. in Seife 548; in Elaidinsäure 548; in Stearinsäure 549.
Ofen, Röst-, für Schwefelkies 44; für Feinkies, Gasmasse 46; Soda- 118; Kalk- 172; Gipsbrenn- 176; elektrischer (zur Darst. von Phosphor) 285; Hoch- 316; zur Gaserzeugung 358; Regenerativ- 361; Glas- 364; Wannen- 365; Streck- für Glas 369; für Zement 404; Porzellan- 420; Muffel- 425; Ring- 434; für Ultramarin 461; zur Darst. von Leuchtgas aus Steinkohle 751; zur Darst. von Wassergas 790, 791.
Oleïn, Eig. 497; Darst. aus Oliven 504; aus Mandeln 505; aus Raps und Rübsen 505; aus Baumwollsamen 506; Überf. in Elaidinsäure 548.
Oleomargarin, Darst. aus Talg 522; Überf. in Margarine 522.
Oliven 503; Darst. von Jungfernöl, Baumöl, Tournantöl, Lavatöl, Sulfuröl 504.
Olivenöl, Darst. 504; Jodzahl 550.
Opal 340.
Orangenblütenessenz 851.
Orsatscher Apparat für Gasanalyse 363, 793.
Orthoklas, Zus., Übergang in Ton 409.
Osmose, Verarbeitung von Melasse auf Zucker 668; Apparat 669.
Oxydase (Enzym) für Spiritusfabrikation 583.
Ozokerit, Vork., Isolier. von festen Paraffinen 492; Verarbeitung 493.

Palmen, Gehalt an Saccharose 622; Verarbeitung auf Zucker 625.
Palmitin, Vork. 497; Überf. in Palmitinsäure 532.
Palmitinsäure, Eig. 531, 536, 542; Darst. aus Palmöl 532; Trennung von Ölsäure 540.
Palmöl, Vork. 497; Überf. in Seife 527; in Palmitinsäure 532, 539.
Palmwachs 511.
Palmzucker 627.
Papier, Geschichte 565; Darst. aus dem Mark der Papyrusstaude 566; Herst. in China, Reispapier 566; Kocher 570; Leimung 573; Darst. aus Holzschleifstoff 577; Schreib- 577; Darst. aus Holzzellulose 578; farbiges 586; Pergament- 587; Untersuchung 589.
Papiermaschine 585.
Papierzeug, Darst. aus leinenen Lumpen 569; Kocher 570; Bleichen 572; Herst. aus Holzschleifstoff 577; aus Holz durch Kochen mit Laugen 578; durch Kochen mit Calciumsulfit (Sulfitzellulose) 579; aus Espartogras 580; aus Weizen- oder Roggenstroh 581.
Papyrusstaude 566.
Paraffin, Eig., Darst. aus Braunkohlenteer 491.
Paraffine, feste, Eig., Darst. aus Erdwachs, Ozokerit 491; Anw. für Kerzen 494.
Paraffinieren von Zündhölzern 292.
Paraffinöle, Überf. in Ölgas 775.
Patronen 231; Füllmaschine 260; Spreng- 275.
Pech, Darst. aus Steinkohlenteer 801, 806, 826.
Pelargonsäure als Gärungsprodukt 684.
Peptase (Enzym) für Spiritusfabrikation 683.
Perchlorat im Salpeter 202.
Pergamentpapier, Darst. aus Zellulose (Filtrierpapier) 587.
Perlen 377; Wachs- 377; Glas- 392.
Perlenessenz 377.
Permutit 307.
Petroleum, kaukasisches 469; pennsylvanisches usw. 474; Raffination 479; Rückstände, Verarbeitung auf Ölgas 774.
Petroleumäther, Isolier. aus Naphtha- 482.

Pfannensäure 76.
Pfeife für Glasbläser 366.
Pfeifenton 428.
Pflanzen, Aufschließen von Thomasschlacke 280; Superphosphat als Düngemittel 281; Guano zur Düngung 280.
Pflanzenasche, Darst. von Soda 116; von Pottasche 155.
Phenanthren aus Steinkohlenteer 822.
Phenol, Darst. aus Steinkohlenteer 801; Eig. 818; Überf. in Pikrinsäure 797; Überf. in Phenolsulfosäure, Dinitrophenolsulfosäure, Pikrinsäure 267.
Phenylhydrazin, Einw. auf Glukose 614.
Phlegma 697.
Phosphor, weißer, Eig. 278; Darst. aus Knochenasche oder Phosphoriten 281; Anw. 287.
— roter, Eig. 279; Darst. aus weißem 285; Anw. 287.
Phosphorite, Verarbeitung auf Phosphor 281.
Phosphorsäure, Vork. von Phosphaten in Knochen, Thomasschlacke, Mineralien (Phosphorite) 280; Überf. in Phosphor 281.
Photometer 771.
Phthalsäure, Darst. aus Naphthalin, Überf. in Indigo 845.
Physetölsäure, Glyzerid 512.
Picoline, Darst. aus Steinkohlenteer 807.
Pikrinsäure, Eig. 266; Darst. aus Phenol 267; Anw. der Salze zu Sprengzwecken 266; Darst. aus Harz 797.
Pinen, Eig., Konst. 855; Vork. im Terpentinöl 857.
Pinenchlorhydrat (künstl. Kampfer) 855.
Piperonal, Darst. aus Spiraeablüten 860; aus Safrol 861.
Platin für Schwefelsäure 76; -Schwamm, -Mohr, -Asbest für Essigsäure 726.
Pneumatische Mälzerei 686.
Polarisation von Zucker 610, 671.
Polarisationsapparat 610.
Portlandzement, Darst. aus Ton und Kalkstein 404.
Porzellan, Geschichte 411; Darst. aus Kaolin und Feldspat 412; Schlämmerei 414; Glasieren 419; Kapseln 419; Ofen 420; Malerei 423; Feuervergoldung 426.
Pottasche, Eig. 147; Darst. aus Chlorkalium nach Leblanc 147; mit Magnesiumkarbonat 148; Darst. aus Pflanzenasche 155; aus Rübenschlempe 156; aus Wollschweiß 157.
Presse, Ziegel- 433; für Öle 513; für Zuckerrohr 625.
Preßgas für Gasglühlicht 785.
Preßkuchen von der Ölgewinnung 519.
Propenyldinitrat 258.
Propenylnitrat, Eig. 251; Darst. aus Glyzerin 254; Überf. in Dynamit 259; in Gelatinedynamit 261.
Propylalkohol als Gärungsprodukt 684.
i-Propylalkohol als Gärungsprodukt 684.
Protokatechualdehyd 861.
Pulver, Schieß- 214; Jagd- 228; prismatisches 229; Spreng- 231; Blättchen-, Röhren- aus Nitrozellulose 247.
Pulverisiertrommeln 224.
Pumpen der Leuchtgasfabriken 756.
Purpurin, Darst. aus Krapp, Trennung von Alizarin 835; Darst. aus Anthracen 838.
Putzöl, Isolier., aus Naphtha 482, 487.
Puzzuolane 403.
Pyridin, Darst. aus Steinkohlenteer, Eig. 807.
Pyridinbasen zum Denaturieren von Spiritus 711; Darst. aus Steinkohlenteer 807.
Pyrogallol, Überf. in Gallacetophenon 797.
Pyrolusit, Eig., Anw. für Darst. von Chlor 95; Reinigung von Glas 352.
Pyroschwefelsäure 60.

Quarz 339.
Quecksilber, Kathode 150; Überf. in Knallquecksilber 212; in Knallzinnober durch Schwefel 452.

Raffination von Erdöl 479; von Rohzucker 657; von Spiritus 699.
Raffinose, Vork. in Rübensaft 673.
Rapsöl, Darst. 505.
Raseneisenerz als Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken 758.
Regenerativfeuerung 360; -Ofen 361.
Reibzylinder für Kartoffeln 600.
Reinigung von Stoffen durch Benzin 484.
Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken 757.
Reis, Überf. in Arrak 681.
Reispapier, Darst. aus Mark von Aralia papyrifera 566.
Reisstärke, Eig., Darst. 606; Überf. in Arrak 681.
Retorten für Leuchtgasbereitung 751; für Ölgasbereitung 774, 776, 777.
Retortengraphit 752.
Ricinolsulfosäure 505.
Riechstoffe 850, Destillation 851.
Ringofen 434.
Rizinusöl, Eig. 499; Darst. 506.
Rizinussamen, Verseifung von Fetten 539.

Röhren, Glas- 367.
Röhrenpulver 248.
Röstofen für Schwefelkies 44; für Feinkies, Glasmasse 46.
Roggenstroh, Verarbeitung auf Zellulose 581.
Roheisen, Eig., Zus. 309; Darst. 315; Überf. in Schmiedeeisen, Stahl 322.
Rohrzucker 619, s. a. Zucker.
Rosanilin, Darst. aus Anilin und Toluidin 830.
Rosengärten 851.
Rosenöl 851.
Roßhaare, künstl. 591.
Rost, Zus. 312.
Roteisenstein für Eisen 315.
Rotkohle für Schwarzpulver 220.
Rotlauge 134.
Rubin, künstl., Darst. 383; natürl., Zus. 383.
Rübenschlempe, Anw. zur Darst. von Kaliumkarbonat u. Cyanverbindungen 156.
Rübenzucker 628.
— s. a. Zucker.
Rüböl, Darst. 505; Jodzahl 550.
Rum, Darst. aus Melasse 675.
Ruß als schwarze Farbe 464; Darst. aus schweren Teerölen, -Kammer 823, 824.

Saccharin, Eig., Darst. aus o-Toluolsulfosäure 675; Anw. 677.
Saccharate 621.
Saccharometer 620, 644.
Saccharose 619.
— s. a. Zucker.
Safrol, Überf. in i-Safrol und Piperonal (Heliotropin) 861.
Sagostärke 607.
Salicor 116.
Salicylaldehyd, Darst. aus Spiraeaöl 860.
Salpeter, Chili-, Natron-, Benutzung der Endlaugen zur Darst. von Jod 163; Eig. 199; Vork. 200; Gew., Anw. 200; Produktion 202; Überf. in Salpetersäure 204; Vork. von Perchlorat 202.
— Kali-, Eig. 206; Vork. 206; Darst. aus Chilisalpeter 208; Überf. in Schwarzpulver 218.
— Ammon-, für Sicherheitssprengstoffe 270.
Salpetersäure, Anw. bei Darst. von Schwefelsäure 65; Darst. aus Luft 197; aus Salpeter, Eig. 203; Anw. 206; Überf. in Knallquecksilber 212.
Salz, See- 9; -Gärten 12; Stein- Quell-, 14; Siede- 20; Verw. 26.
Salzsäure, Eig. 80; Darst. aus Chlornatrium 81; aus Chlormagnesium 86; Anw. 87; Überf. in Chlor 91.
Sandstrahlgebläse für Gläser 394.
Santorinerde 403.
Saphir, künstl., Darst. 382; natürl., Zus. 383.
Sauerstoff, Darst. aus Bariumhyperoxyd 164; aus verflüssigter Luft nach Pictet u. Linde 164; aus Luft durch Kondensation nach Hildebrandt 164, 166; Anw. 167.
Scheidepfannen 642.
Scheidung, Rübensäfte 639.
Schieberventil der Leuchtgasfabriken 759.
Schiefer, bituminöse, Destillation 489.
Schießbaumwolle, Darst., Eig. 235; Stabilisierung 243; Gelatinierung 245.
Schießpulver, Darst. aus Schwefel, Salpeter, Kohle 218.
Schießmittel 214.
Schießwolle s. Schießbaumwolle.
Schlacke, Hochofen- 318; Überf. in Zement 405.
Schlämmerei für Kaolin 414.
Schleifapparat für Spiegelglas 372.
Schlempe der Spiritusfabriken 697.
— Rüben-, Anw. zur Darst. von Kaliumkarbonat und Cyanverbindungen 156.
Schleudertrommel für Stärke 605; für Zucker 652, 658.
Schmalz, Gänse-, Schweine-, Zus. 512.
Schmelzkessel für Talg usw. 515; zur Herst. von Alizarin aus Anthrachinonsulfosäure durch Natriumhydroxyd 841.
Schmiedeeisen, Zus., Eig. 312; Darst. aus Roheisen 322.
Schmieröle 477; Darst. aus Erdöl 487; aus Schwelölen 490.
Schneiden von Eisen, autogenes 168.
Schnitzelmaschinen für Zuckerrüben 636.
Schnitzelpressen 639.
Schönit, Eig., Isolier. 142; Überf. in Kaliumsulfat 146.
Schreibpapier 573, 577.
Schwarzkohle für Schwarzpulver 220.
Schwarzpulver, Eig. 214; Darst. aus Schwefel, Salpeter und Kohle 218; Anw. 230.
Schwefel, Eig. 28; Vork. 29; Darst. 31; Raffination 35; Gew. aus Schwefelmetallen 36; aus Rückständen der Leuchtgas- und Sodafabriken 36; Anw. 38; Darst. aus Sodarückständen 38; Stangen- 39; -blumen 39.
Schwefelantimon, Anw. für Sicherheitszündhölzer 297.

Schwefeldioxyd, Eig. 40; Darst. 41; Verflüssigung 48; Anw. 52; zur Reinigung von Erdöl 479.
Schwefeleisen 30, 42; in Koks 744.
Schwefelkadmium, gelbe Farbe, Darst. 451.
Schwefelkies, Überf. in Schwefel 36; in Schwefeldioxyd 42.
Schwefelkohlenstoff zur Schwefelextraktion 36; Darst. 516; Anw. zur Ölextraktion 516; Vork. im Leuchtgas 745.
Schwefelsäure, englische, Eig. 53; Darst. in Bleikammern 62; Reinigung 73; Konzentration 74; Anw. 78.
— Anhydrid und rauchende 53; Darst. 56.
Schwefeltrioxyd, Eig. 53; Darst. 56.
Schwefelwasserstoff, Darst. aus Sodarückständen 137.
Schwefelzink, Rösten 45.
Schweflige Säure, Eig. Darst., 40; zur Reinigung von Rübensäften 643.
Schweinfurter Grün, Darst. aus Kupfervitriol und Natriumarsenit 454.
Schweißen von Eisen, autogenes 168; nach Goldschmidt 300; durch Mischung von Acetylen und Sauerstoff 786.
Schwelkohle, Verarbeitung auf Solaröl, Schmieröl, Paraffin 488.
Schwelofen für Braunkohle 490.
Schwelöl, Herst. aus Erdöl 487; aus Steinkohlenteer 802, 806; Anw. in Kokereien 808; Anw. zum Tränken von Holz; als Lösungsmittel; zur Herst. von Ruß 823, 825.
Schwerspat, Überf. in Blanc fixe 448.
Seeschlick, Darst. von Ammoniak 191.
Seewasser s. Meerwasser.
Segerkegel 422.
Seide, künstliche, aus Nitrozellulose, Kollodium 556, 847; aus Acetylzellulose, Kupferoxydammoniakzellulose, Zellulosexanthogenat 556, 591; Färberei 846.
— natürliche, Zusammensetzung 846; Färberei 847.
Seife, Geschichte 527; Eig. 528; Darst. 529; Harz- 529; Zusatz von Wasserglas 344; aus Ölsäure 548.
Selen, Reinigung von Glas 352.
Sericin aus Seidenkokons 846.
Serikose, Zellulosediacetat 592.
Sesamöl 506; Zusatz zur Margarine 523.
Shoddy 555.
Siccative für Ölfarben 526.
Sicherheitslampe 767.
Sicherheitszündhölzer 297.
Siebtrommel für Pulver 226.
Siedepunkt des Wassers, Beziehung zum Dampfdruck 691.
Silberspiegel 375.
Silesiasprengpulver, Darst. aus Harz, Stärkemehl, Salpetersäure 269.
Silicium 337.
Silikate 338.
Skrubber der Gasfabriken 754.
Smalte, Darst. 386.
Smaragd, künstl., Darst. 382.
— natürl., Zusammensetzung 383.
Soda, Eig. 114; Vork. 115; Darst. aus Pflanzenasche 116; aus Chlornatrium nach Leblanc 117; Darst. von Ammoniaksoda 126; Anw. 133.
— kaustische 134.
— Rückstände, Verarbeitung auf Schwefel, Schwefelwasserstoff 137.
Solaröl, Darst. aus Schwelöl 488.
Solfataren 31.
Solvayprozeß 127.
Solventnaphtha 817.
Spateisenstein für Eisen 315.
Speichel, Vork. von Diastase 686.
Speiskobalt 455.
Sphärosiderit für Eisen 315.
Spiegel, Herstellung 373; Silber- 374; Platin- 376; Gold- 376.
Spiegeleisen, Zusammensetzung 311.
Spiegelglas 373.
Spiraeaöl 860.
Spiritus 678; Raffination 699; Meßapparat 707; Denaturierung durch Pyridinbasen 711.
Sprengstoffe 235; Chlorat-(Cheddit) aus Harz, Stärkemehl, Salpetersäure 269; Bestimmungen der Eisenbahnverkehrsordnung 277; Aluminium- 271.
— Sicherheits-, mittelst Ammonitrat 270.
Sprit 700.
Stabilisierung von Schießbaumwolle 243.
Stärke 593; Überf. in Dextrin 609; in Maltose 618, 689; in Glukose 612.
— Kartoffel- 595; Mais- 606; Palmen-, (Sago-) 596; Reis- 606; Weizen- 602.
Stärkemilch 598.
Stärkezucker, Eig., Darst. aus Stärke 612; Verh. gegen Kupferlösung 613.
Stahl, Zus., Eig., Vork. 313; Darst. 322; Anw. von Aluminium für Gießprozesse 323; Härtung 325; Anlassen 326.
Standesamtspapiere, Sorte 589.
Stearin, Vork. 497; Überf. in Stearinsäure 527, 532; Verseifungszahl 549.
Stearinsäure, Eig. 532, 536, 542; Darst. aus Talg 535; Darst. aus Ölsäure 549; Trennung von Ölsäure 540; Anw. zur Darst. von Kerzen 543; Leuchtkraft 547.
Steingut 439.

Steinkohlen, Darst. von Ammoniak 184; Verbrennungswärme 357; Entst. aus Zellulose 736; Alter der Lager 739; Vork. 740; trockene Destill. 742.
Steinkohlenteer, Bedeutung für künstl. organ. Farbstoffe 795; Zusammensetzung 744; Destillation 800; Kolonnenapparat 810.
Steinzeug 439.
Stereochromie, Anw. von Wasserglas 344.
Stickstoff, Überf. in Ammoniak 183; in Cyanverbindungen 183; in Stickstoffoxyde 196.
Stickstoffoxyde, Entst. aus Luft 197.
Straß 381.
Streckofen für Glas 369.
Stroh, Verarbeitung auf Zellulose 581.
Strontiumhydroxyd (Strontian), Darst. aus Strontiumkarbonat oder -sulfat 174, 667; Anw. zur Verarbeitung von Melasse auf Zucker 667.
Strontiumsaccharat 621, 667.
Stuhlrohr, Entkieseln durch Fluorwasserstoff 89.
Styrol 858.
o-Sulfaminbenzoësäureanhydrid, syn. mit Saccharin 675.
Sulfitzellulose, Darst. aus Holz durch Calciumsulfit 579.
Sulfuröl, Darst. aus Oliven durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff 504.
Superphosphat, Darst. aus Knochen oder Phosphoriten 281.
Sylvin, Eig., Isolierung 141; Überf. in Chlorkalium 145.
Sylvinit 141.

Talg, Zus. 510; Schmelzerei 515; Überf. in Margarinebutter 522; in Seife 529; in Stearinsäure 535; Leuchtkraft 547.
Tang, Darst. von Pottasche 155; Darst. von Jod 161.
Tapioca 596.
Teer, Braunkohlen-, Herst., Zus. 489; Steinkohlen-, Zus. 744; Kondensatoren 753; Verarbeitung usw. 800.
Teerblasen 804.
Teerfarbstoffe 795.
Teeröle, Absorption von Naphthalin usw. aus Rohgas 753; leichte, isolier. aus Steinkohlenteer 802, 805.
— schwere, isolier. aus Steinkohlenteer 802; Anw. zur Gew. von Benzol, Toluol usw. aus Koksofengasen 808; Anw. 823.
Tempelruine von Baku 471.
Terpene als Gärungsprodukte 684; Vork. in ätherischen Ölen 854.
Terpentin, Darst. 856; Überf. in Terpentinöl 857.
Terpentinöl, Darst. aus Terpentin 857; Gehalt an Pinen 857.
Terra di Siena, braune Farbe 453.
Terrakotta 428.
Tetrachloräthan aus Acetylen 519.
Tetrachlorkohlenstoff zur Ölextraktion 516.
Thenardit 110.
Thiophen in Benzol 813.
Thomasschlake als Düngemittel für Pflanzen 280.
Thoriumoxyd, Darst. aus Monazit, Anw. für Glühlicht 783.
Thymol 859.
Tieröl, Darst. aus Knochen, Körnern 190.
Töpferscheibe 416.
Toluidin, Darst., Überf. in Farbstoffe 830.
Toluol, Darst. aus Steinkohlenteer 807; Eig. 812; aus Kokereigasen 808.
o-Toluolsulfosäure, Überf. in Saccharin 675.
Ton, Überf. in Zement 404; Entst aus Feldspat 408.
Tonerde 300; Darst. aus Kryolith oder Bauxit 305; Überf. in Aluminiumsulfat und -acetat 306; Überf. in Kobaltblau durch Kobaltoxydul 456.
Tonwaren 407.
Topas, künstl. Darst. 383.
Torf, Verarbeitung auf Leuchtöle 489; Überg. in Steinkohle 738.
Tournantöl, Darst. aus Oliven 504.
Tran 512.
Traß 404.
Traubenzucker, Eig., Darst. aus Stärke 612.
Tributyrin, Konst. 495; Eig. 497.
Tricalciumsaccharat 621.
Trinitrotoluol, Darst., Anw. zu Sprengzwecken 268.
Trioleïn, Konst. 496; Eig. 497; Gewinnung aus Oliven 504.
Tristearin, Konst. 497; Eig. 498.
Trockenapparat für Stärke 602.
Trockentisch für Röhrenpulver 248.
Trona 115.
Türkis 453.
Tunkhölzer 289.

Überfangglas 392.
Uhrfedern 327.
Uhrgläser, Darst. 368.
Ultramarinblau, Vork., Eig., Darst. 456; Anw. bei Herst. von Zuckerraffinade 657; in der Papierindustrie 573.
Ultramaringrün 457.
Ultramarinviolett 462.
Umbra, braune Farbe, Vork., Zus. 453.

Untergärung von Bierwürze 722.
Urao, natürl. Soda 116.

Vakuumapparate für Zuckersäfte 646, 649.
Vanillin, Eig., Darst. aus Koniferen 861; aus Eugenol 862.
Varec, Darst. aus Algen oder Tang 156.
Vaseline, Daist. aus Erdöl 487.
Veilchenwurzel 854.
Velinpapier 583.
Ventil, Schieber-, für Leuchtgas 759.
Verbrennung in Dochten 543.
Verbrennungswärme von Steinkohle 357.
Verbundglas 400.
Verdampfapparate für Zuckersäfte 644.
Verseifung von Fetten und Ölen 509; durch Ätzalkalien 527; durch Schwefelsäure oder überhitzten Wasserdampf oder Kalk, Magnesia 533; durch Enzyme 538; kalte 529.
Verseifungszahl für Fette u. Öle 549.
Viskosität von Ölen, Best. 487.
Vorlagen bei Gasretorten 751.
Vorlauf bei Spritfabrikation 699.
Vulkane, Schwefel 29; Schwefeldioxyd 41; Salzsäure 81.

Wachs, Blumen-, Pflanzen- 511; enkaustische Malerei 525; Leuchtkraft 547.
Wachsperlen, Herst. 377.
Wärmespeicher 360.
Wage für Pulver 234; für Leuchtgas 772.
Waid, Anw. zur Gewinnung von Indigo 843.
Wallnußöl 507.
Wallrat 497; Leuchtkraft 547.
Walzenpresse für Zuckerrohr 624.
Wannenofen für Glas 365.
Waschöl zur Gewinnung von Benzol usw. aus Koksofengasen 809.
Wasser, Härtebestimmung 715.
— Kesselspeise-, Reinigung durch Permutit 307.
Wassergas, Darst. aus Koks und Wasserdampf, Zus. 788.
Wasserglas, Kali-, Darst. 342; Natron-, Darst. 343; Anw. für Stereochromil 344; zu Fensterschutz bei Holz usw. 344; Zusatz zu Seife 344.
Wasserstoffhyperoxyd, Überf. in Natriumhyperoxyd 137.
Wasserstofflampe von Döbereiner 290.
Wasserzeichen bei Papier 585.
Wein, Produktion 696; Überf. in Branntwein (Kognak) 682.
Weinessig, Darst. aus Wein 727.
Weingeist 681, 697.
Weinspiritus 703.
Weintrauben, Verarbeitung auf Alkohol 696.
Weißbier, Herst. 722.
Weißfische, Schuppen für Wachsperlen 377.
Weizenstärke, Darst. 602.
Weizenstroh, Verarbeitung auf Zellulose 581.
Weldonschlamm 101.
Witherit, Anw. zur Darst. von Baryt 174; Überf. in blanc fixe 448.
Wollfarbstoffe 846.
Wollfett, Anw. zur Darst. von Pottasche und Lanolin 157, 512.
Würze, Bier- 717.

Xylidin, Darst., Überf. in Farbstoffe 830.
Xylole, Darst. aus Steinkohlenteer 812; Konst. der Isomeren 815; Trennung 816.

Yttererde für Nernstlampe 785.

Zeitungen, Papier 577.
Zelluloid, Darst. aus Nitrozellulose und Acetylzellulose 591, 592.
Zellulose, Überf. in Nitrate 235; Zus. 554; Eig. 554; Vork. 558; Hydro- und Oxyzellulose 555; Überf. in künstl. Seide Acetylderivat, 556; Löslichkeit in Kupferoxydammoniaklösung 557; Darst. aus Baumwolle 560; aus Jute 559; aus Flachs und Hanf 562; aus Nesselfasern (Urticaarten) 561; Mercerisieren 564; Darst. aus Holz 578; Überf in Steinkohle 737.
Zelluloseacetate 556, 592.
Zellulosenitrate, Darst. aus Zellulose 235; Eig. 236; Anw. 243.
Zellulosexanthogenat 557.
Zement, Theorie 402; Vork. 403; Darst. aus Kalk und Ton 404; Unters. 405; aus Hochofenschlacke 405.
Zentrifuge für Stärke 605; für Zuckerfüllmasse 652, 659.
Zeugdruck 849.
Ziegel, Darst. 432; Presse 433.
Zinkblende, Rösten 45.
Zinkchromat, gelbe Farbe, Darst. 451.
Zinkoxyd, Darst. von Zinkweiß 447; Verb. mit Kobaltoxyd zu Kobaltgrün 455.
Zinksulfat, Überf. in Zinkchromat 451.
Zinkweiß, Darst. 447.
Zinnamalgam für Spiegel 373.
Zinnober, rote Farbe, Vork., Darst. aus Quecksilber und Schwefel 452.
Zirkonerde für Nernstlampe 785.

Zucker, Invert-, aus Saccharose 620.
— Rohr- und Rüben-, Eig. 619; Geschichte 622; Rohzuckerarbeit 623; Analyse 670.
— — Bestimmung des Zuckers 631.
— — Deckprozeß 656.
— — Diffussionsverfahren 634.
— — Elution 665.
— — Knipsmaschinen 660.
— — Knochenkohle 625.
— — Kristallisation in Bewegung 663.
— — Maischmaschinen 651.
— — Melasseverarbeitung 664.
— — Nichtzucker 630, 673.
— — Nutschbatterie 656.
— — Osmose 668.
— — Polarisation 610, 671.
— — Preßverfahren 624, 633.
— — Raffination 657.
— — Raffinose 673.
— — Schleuderarbeit 652, 658.
— — Schweflige Säure zur Reinigung von Rübensäften 643.
Zucker, Rohr und Rüben-, Untersuchungen 670.
— — Vakuumapparate 646.
— — Verbrauch 674.
— — Verdampfapparate 644.
— Stärke-, 612.
Zuckerhirse, Gehalt an Saccharose 622; Verarbeitung 625.
Zuckerkalk, Darst., Benutzung bei Melasseverarbeitung 665.
Zuckerrohr, Vork. 623; Verarb. 623.
Zuckerrübe, Verarbeitung 628, Analyse, Zuckerbestimmung 630, 631.
Zündhölzer, Reib-, Darst. 291; Paraffinieren 292.
— Sicherheits-, Darst. 297.
Zündmittel 210.
Zündpillen, bei Sicherheitslampen 768.
Zündschnüre 231.
Zündwaren 287.
Zymase (Enzym) für Spiritusfabrikation 683, 688.

Altenburg
Pierersche Hofbuchdruckerei
Stephan Geibel & Co.



